

DOCKET NO.: 264475US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Ugo Piero BIANCHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/07303

INTERNATIONAL FILING DATE: July 8, 2003

FOR: IMIDOALKANPERCARBOXYLIC ACIDS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Italy	MI2002 A 001537	12 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/07303. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY



PTO 11 JAN 2005

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REQ 12 AGUT 2003

OMPI PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002 A 001537**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, li

9 MAG. 2003

IL DIRIGENTE

Giampietro Carlotto

Giampietro Carlotto

L'UFFICIALE ROGANTE
IL RAPPRESENTANTE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI2002A 0015

REG. A

DATA DI DEPOSITO

21/10/12/12.01.02 A H 2 6 2 8 / 0 3 1

NUMERO BREVETTO

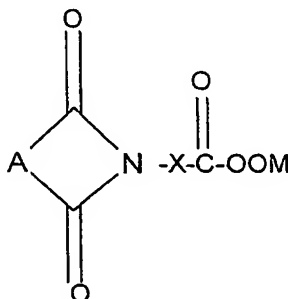
DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

"ACIDI IMMIDOALCANPERCARBOSSILICI"

L. RIASSUNTO

Vengono descritti acidi immidoalcancarbossilici di formula:



(I)

in cui A, X e M sono come definiti nella domanda, detti acidi essendo in una forma cristallina che a contatto con acqua dà luogo a cristalli di dimensioni inferiori a 30 micron.

M. DISEGNO



Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2002 A 001537

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minutes.

Rome, MAY 9, 2003

Signed for the Director

Giampietro Carlotto

S E Æ L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AH 2628/031

A. APPLICANT (I)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A. applicant's code residence code
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000000297390159
2) Surname, name/company, type identification code
town, (prov.)/country

REPRESENTATIVE:

Surname name SAMA DANIELE representative's code prof.ref.no. tax code no. 0000010441370151
Name of patent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

ELECTIVE DOMICILE:

name
Address no. town post code (prov.)

TITLE:

proposed class (sect./cl./sucl.):
"IMIDOALKANPERCARBOXYLIC ACIDS"

DESIGNATED INVENTORS.

Surname, name Surname, name
1) BIANCHI UGO PIERO 1)
2) GARAFFA ROBERTO 2)

F. PRIORITY:

country priority code type number date
1)
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) <u>2</u>	RES/YES	no <u>45</u>	description with abstract and claims drawing figures power of attorney/reference to general power MI97A 001767 designation of inventor documents of ownership with Italian translations authorisation complete name of applicant
2) <u> </u>	RES/YES	no <u> </u>	
3) <u>1</u>	RES/YES/NO		
4) <u>1</u>	RES/YES/NO		
5) <u> </u>	RES/YES/NO	no <u> </u>	
6) <u> </u>	RES/YES/NO		
7) <u> </u>	RES/YES/NO		
8) receipt for payment of: Euro <u>291,80=</u>			date <u> </u>

Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 12/07/2002 THE APPLICANT (S) p. AUSIMONT S.p.A.
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO case 15
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2002A 001537 Reg. 2
Year 2002 day 12 of the month of JULY

The above mentioned applicant(s) has (have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

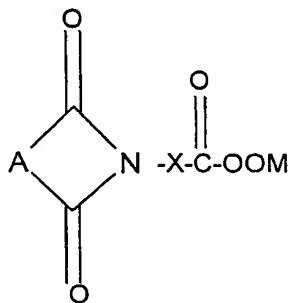
Official
stamp

THE REGISTRAR
M. CORTONESI

IMIDOALKANPERCARBOXYLIC ACIDS

ABSTRACT

Imidoalkancarboxylic acids of formula:



are described, wherein A, X and M are as defined in the application, said acids being in a crystalline form which in contact with water gives rise to crystals having sizes lower than 30 micron.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to imido-alkan percarboxylic acids, having an improved bleaching efficacy, usable also at a moderate temperature, even of the order from 10°C to 30°C for the industrial and commercial applications in the detergency and disinfection.

More specifically the invention relates to a new crystalline form of imido-alkanpercarboxylic acids, stable at the solid state but when suspended in water, it is spontaneously transformed into crystals of various crystalline form, stable in aqueous medium and having an average particle size lower than 30 micron, preferably lower than 8 micron, in particular lower than or equal to 2 micron. The imido-alkanpercarboxylic acids obtained with said sizes have a higher bleaching efficacy, the concentration being equal, with respect to those having sizes higher than 30 micron and furthermore they can be formulated in dispersions, for example aqueous, for industrial and commercial applications by using reduced amounts of chemical auxiliary agents, in particular suspending agents, with respect to those requested by the prior art.

It is known that imido-alkanpercarboxylic acids can be obtained for example as slurries. They are compounds known and used as bleaching agents in detergent formulations, or as main components of disinfectant or oxidizing compositions. The compositions containing said acids combine good bleaching properties with a good stability to storage.

The processes for the preparation of imido-alkanpercarboxylic acids are well known in the literature and comprise the oxidation, in the presence of a mixture of hydrogen peroxide and of a strong acid, of the imido-alkancarboxylic acid precursors. The precursor, in the case of the phthalimidoalkanpercarboxylic acids, is obtained by condensation of phthalic anhydride, or phthalic acid with amino-

cids or lactams, by reaction, in the presence or in absence of water, at a pressure from 1 to 30 bar and at temperatures ranging from 100°C to 250°C, with reaction times from 1 to 20 hours. See for the example European patents EP 325,289, EP 325,288, EP 349,940. European patent EP 490,409 describes a process to obtain with high yields percarboxylic acids wherein one operates in the presence of particular organic solvents for example CH_2Cl_2 and CHCl_3 , by separating at the end of the reaction the organic solvent containing the percarboxylic acid from the aqueous phase containing sulphuric acid and hydrogen peroxide. The useful product is then recovered by removal of the organic solvent. In EP 560,155 various processes of the organic solution treatment with water are described, by which for example ϵ -phthalimido-peroxyhexanoic acid (PAP) as wet crystalline cake is finally obtained, by filtration or centrifugation of impure aqueous slurries of organic solvents, for example CH_2Cl_2 or ethyl acetate, with residual water contents of the order of 20% by weight and traces of residual solvent in the range 50 - 2,500 ppm.

Generally the residual amounts of chlorinated solvents accepted in the alkanpercarboxylic acid formulations are very low. To lower the residual content of said chlorinated solvents in the obtained cake, as said, a subsequent purification treatment with a non chlorinated solvent for example ethylacetate must be carried out, as described in EP 556,769. However the obtained alkanpercarboxylic acid contains not negligible amounts of the solvent used in the last purification.

Furthermore, at the end of said treatments to lower the chlorinated solvent content by using the processes of the above mentioned patents, the water percentage by weight in the alkanpercarboxylic acid is of the order of 20% or higher. This water amount is too high for the preparation of alkanpercarboxylic acid solid formulations and it is generally reduced by drying processes, which must be slow to avoid explosive peracid decompositions. This is a critical phase of the industrial processes for obtaining peracids, due to its dangerousness and

due to its poor productivity. Besides with said drying processes a constant value of the residual water content should be obtained, as required to carry out the following working processes of the solid peracid.

EP 780,374 describes a process to reduce the water content of imido-alkanpercarboxylic acids, initially higher than 12% by weight, to a constant value and lower than 10% by weight, said process comprising the heating steps of a suspension of an imido-alkanpercarboxylic acid in water until the complete solid melting, subsequent separation of the organic phase from the aqueous phase and recovery of the organic phase containing the imido-alkanpercarboxylic acid. The process of said patent is based on the fact that the pure imido-alkanpercarboxylic acids, for example obtained by crystallization from organic solutions, have a melting point very close to the decomposition temperature; while the imido-alkanpercarboxylic acids in the presence of water are such to melt at a temperature significantly lower than the melting temperature, by forming eutectics. The water content constancy in the final peracid, typical of the eutectic composition, is a very important factor for the purpose of the subsequent product finishing treatments. The physical form of the peracid obtained with said process has the advantage to allow to avoid the product granulation, which is carried out when the peracid is in the powder form to make easier the subsequent operations during the formulation and/or transport.

It is known in the prior art that it is preferred the use in the bleach of crystalline peroxy-carboxylic acids, obtainable as such in solid phase and having a high titer, and usable even in absence of hydrogen peroxide. Among them, sparingly water soluble peroxy-carboxylic acids are preferred, because they are more suitable for the development of not very aggressive compositions for users, but effective in these applications already at room temperature. Among these sparingly water soluble crystalline peroxy-carboxylic acids, imido-alkanpercarboxylic acids are in particular known, for example

ϵ -phthalimido-peroxyhexanoic acid ("PAP") sold by Ausimont by the trademark Eureco®. Said peracids are known from patents EP 325,288 and EP 325,289 in the name of the Applicant, as preferred for the production on an industrial scale and for the applications on commercial scale in the mentioned fields. For the detergency use see in particular the compositions of said peracids described in EP 852,259 in the name of the Applicant. For the uses in the fields of the body care, of the cosmetics and pharmaceuticals, see the compositions described in patents EP 895,777, EP 1,074,607 in the name of the Applicant.

The ϵ -phthalimido-peroxyhexanoic acid ("PAP") is particularly preferred in the above mentioned application fields for its exceptional stability in crystalline solid phase and for the consequent safety with which it can be handled and used on a large scale. The exceptional thermal stability of the PAP in crystalline form, also at the solid state of technical degree, obtained both by experimental laboratory processes and by industrial processes, is known in the prior art and distinguishes it from most of the known crystalline peroxy-carboxylic acids, see for example EP 490,409 in the name of the Applicant. This higher PAP chemico-physical stability is lower when the PAP is present under the solute form in a solution of a chemically compatible and inert solvent, for example in water, within the solubility limits set by the solution temperature. A contribution to the exceptional PAP stability at the solid state seems therefore to derive from the nature itself of its crystalline form as it is known in the prior art, since easily obtainable by PAP crystallization from its solutions in organic solvents, for example as described in the already mentioned patents EP 556,769 and EP 560,155, or also by PAP solidification from one of its melted phase of eutectic composition, in the presence of water, see EP 780,374. In all said cases the obtained PAP crystals have on an average sizes higher than 100 micron. The imido-alkanecarboxylic acids in the known crystalline form are not obtainable by crystallization from an aqueous solution, owing to their low solubility in water. An

useful implication for the practical purposes of this property of imido-alkanpercarboxylic acids is the substantial stability in the time of the aqueous crystal dispersions of said peracids, which do not show phenomena of morphological modification by spontaneous recrystallization: therefore said aqueous dispersions maintain their chemico-physical characteristics even for long storage times.

It is also known that the performances of the formulations based on sparingly water soluble crystalline imido-alkanpercarboxylic acids, especially in the applications at low temperature, are more effective and suitable if the peracid in crystalline phase is present under the form of particles having sizes on an average lower than 100 micron. In this case indeed in the application phase the bleach action takes place without undesired phenomena, as the presence of solid residues on treated tissues or a local colour fading or a located damage of the less resistant fibers. See for example patent application WO 00/27.960. Said particles having on an average sizes lower than 100 micron can be obtained by two milling operations in series starting from crystals obtained by the processes of the prior art. It is known indeed that to have a more effective milling to obtain particles having on an average sizes lower than 100 micron, subsequent milling must be applied utilizing techniques having a complementary effect. See patent application WO 00/27,969. With said particular milling technologies it is possible to obtain formulations of imido-alkanpercarboxylic acids wherein the peroxyacid is present in a stable form under the form of particles having sizes on an average lower than 100 micron. Tests carried out by the Applicant have shown that said sizes can be reduced to sizes on an average of 35 micron. See the comparative Examples. The drawback of said milling technologies is that mills for milling are required involving significant investment and working, maintenance and process and quality control costs. Furthermore said technologies imply additional costs for the use of specific chemical additives to make milling easier, and for

the maintenance in the time of the so obtained microscopic particles of the imido-alkanpercarboxylic acids. Indeed in absence of said additives the particles would tend to aggregate again. The use of said specific additives makes easier the hard milling of said peracids reducing the mechanical stress to which said crystalline peracids are subjected. In practice said additives allow to obtain particles of said peracids having on an average sizes lower than 100 micron, even to 35 micron and in a stable physical form in the time.

It is known, furthermore, see patent application WO 00/27,982, that the purity of imido-alkanpercarboxylic acids in the compositions must be high and the residual impurities in said peracids must be lower than 5% by weight. Furthermore pollutants must be absent which could accidentally enter the composition during the composition and milling processes and which negatively influence the duration in the time and the intrinsic safety of said compositions, in particular of those having a high content of imido-alkanpercarboxylic acids. When milling is used, the use of a peracid originally having a high purity and of accurate working techniques allow in the industrial practice to obtain peracid particles having on an average sizes of the order of 35 micron and chemically stable in the time.

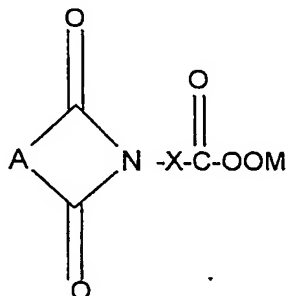
It is also known that in the case of compositions of imido-alkanpercarboxylic acids finely dispersed in aqueous phase, the selection of effective suspending agents, capable to assure in the time the desired chemico-physical stability of the system and the constancy of its rheological properties, is critical. To obtain these properties the concentration of said suspending agents is not reducible beyond certain values, and their cost results not negligible compared with that total of the composition. See for example EP 1,074,607.

The need was felt to have available imido-alkanpercarboxylic acids in a physical form such to assure an improved bleaching efficacy and in disinfection, and which allowed the use of said peracids also at temperatures of 10°C-

30°C in detergency and in disinfection, without making use of the milling technologies and the additives required for milling as described in the prior art, said imido-alkanpercarboxylic acids being capable to give compositions wherein the used amount of suspending agents was lower than that of the compositions of the prior art, even maintaining the same chemico-physical stability and the constancy of the rheological properties in the time.

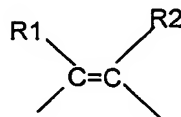
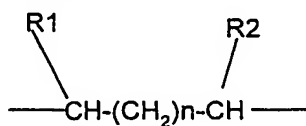
The Applicant has unexpectedly and surprisingly found imido-alkanpercarboxylic acids allowing to solve the above mentioned technical problem.

An object of the present invention are imido-alkanpercarboxylic acids having formula (I):

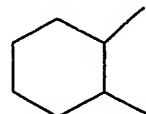
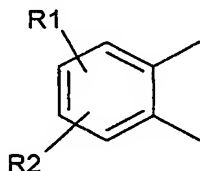


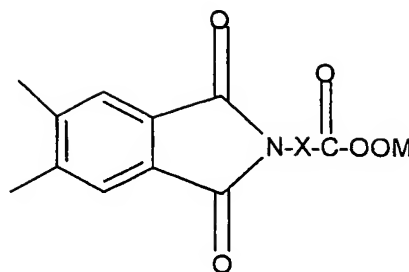
(I)

wherein A indicates a group selected from the following:



or





wherein:

n is an integer 0, 1 or 2,

R1 has one of the following meanings: hydrogen, chlorine, bromine, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, aryl or alkylaryl,

R2 is hydrogen, chlorine, bromine or a group selected from the following: -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M or -OSO₃M,

M has the meaning of hydrogen, an ammonium alkaline metal, or an equivalent of an alkaline-earth metal,

X indicates a C₁-C₁₉ alkylene or arylene;

said imido-alkanpercarboxylic acids being in a crystalline form, herein called alpha, stable at storage at the solid state, and when dispersed in water it is transformed into crystals of the known crystalline form of the prior art (herein called beta), stable in aqueous environment, said novel crystals of beta crystalline form having average sizes lower than 30 micron, preferably lower than 10 micron, more preferably lower than 8 micron, particularly lower than or equal to 2 micron; the alpha crystalline form being characterized with respect to the known beta crystalline form of the prior art in that the respective spectra obtained by the X Ray Diffraction and the Surface Infrared Spectroscopy (IR/S) techniques show, with respect to those of the beta form of the same peracid, a different spectral image at X rays and a typical absorption shift in the 1697-1707 cm⁻¹ zone at IR/S towards higher frequencies, of the order of about 8-10 cm⁻¹.

The crystals of the alpha form have the same solubility in water of the crystals of the prior art (beta form). Therefore they form aqueous dispersions.

In particular in the case of the ε-phthalimido-pe-

roxyhexanoic acid (PAP) the beta form known in the prior art shows:

- at X rays: typical peaks at 18.0 and 18.7 and no quadruplet at 24.2 - 25.0 [2θ],
- at the IR/S spectrum: typical peak with maximum absorption in the 1699-1704 cm^{-1} zone, for dried crystals having water absorption at 3450-3500 cm^{-1} lower than 5%;

while, for the same PAP compound the alpha form shows the following spectral characteristics:

- at X rays: typical peaks at 17.5 and 19.0 and typical quadruplet at 24.2 - 25.0 [2θ],
- at IR/S spectrum: typical peak with maximum absorption in the 1707-1712 cm^{-1} zone for dried crystals, having a water absorption at 3450-3500 cm^{-1} lower than 5%.

The X ray spectrum is carried out on dried powder samples for 48 h at 20°C under vacuum (residual pressure 10 mmHg).

Said alpha crystalline form is therefore distinguishable from the known beta crystalline form of the prior art of the same imido-alkanpercarboxylic acids both by the above mentioned characterization methods, and mainly due to the fact that suspended in water it is spontaneously transformed into stable crystals of different form (beta), stable in water and having sizes on an average lower than 30 micron, preferably lower than 10 micron, more preferably lower than 8 micron and in particular of the order of 2 micron.

The crystal sizes of alpha form are not critical for the obtaining of crystals of the beta form having the above mentioned sizes.

The imido-alkanpercarboxylic acids in alpha crystalline form can be formulated in solid compositions, for example granulated with the techniques used in the prior art for crystals of beta type for their use in the detergency and disinfection field. See for example EP patent 852,259, herein incorporated by reference.

A further object of the present invention are imido-

alkanpercarboxylic acids of beta crystalline form, obtainable by dispersing in water crystalline particles of the corresponding alpha form, said particles of beta crystalline form having average sizes lower than 30 micron, preferably lower than 10 micron, more preferably lower than 8 micron, in particular lower than or equal to 2 micron.

A further object of the present invention are compositions of imido-alkanpercarboxylic acids, in particular in aqueous phase compositions, containing said peracids under the form of beta crystalline particles having sizes, on an average, lower than 30 micron, preferably lower than 10 micron, more preferably lower than 8 micron, in particular lower than or equal to 2 micron, obtained by treating the corresponding alpha form of the peracid, as mentioned above.

The peracid concentration in the beta form, having sizes lower than those of the prior art, in said compositions ranges from 0.5% to 25%, expressed in per cent by weight based on the total of the composition.

As said, the beta form crystals are stable both in aqueous dispersion and at the solid state. It has been surprisingly and unexpectedly found by the Applicant that the crystals in beta form, having the above mentioned sizes, can be formulated even in aqueous phase using very reduced amounts of suspending agents, even less than 1/5 by weight with respect to those used to prepare the commercial compositions having an aqueous base containing imido-alkanpercarboxylic acids obtained by the milling techniques of the prior art.

In particular it is possible to use suspending additives, for example polymers as xanthan rubber, at concentrations, expressed in percentages by weight from 0.05% to 0.1% based on the total of the composition, instead of the usual concentrations of 0.40-0.60% by weight.

The amount of suspending additives which can be used in said compositions, expressed in percentages by weight on the total of the composition is from 0.05% to 0.6%, preferably from 0.05% to 0.1%.

Besides, to the invention compositions the other conventional additives, for example surfactants, preferably selected from those nonionic and/or anionic, in the usual concentrations useful for the final product performances, can be added.

Optionally it is possible to add to said compositions hydrogen peroxide at concentrations, expressed in percentages by weight, from 0 to 10% based on the total of the composition.

The compositions obtained from said imido-alkanpercarboxylic acids, in the crystalline sizes of beta form on an average lower than 30 micron, result stable in the time from the chemical and physical point of view.

Said compositions are advantageously usable in the bleach and disinfection field with lower costs and performances higher than those obtainable with the known compositions of the prior art, in particular for the applications at room temperature and at low temperatures. As said, the amount of suspending additives in said compositions is lower than that used in the compositions of the known imido-alkanpercarboxylic acids of the prior art.

The beta crystalline imido-alkanpercarboxylic acids of the present invention having the average particle sizes in the above mentioned limits, are obtainable by an advantageous process, feasible on a large scale, safe and not very expensive, wherein milling additives are not used, thus avoiding potential pollutions of the imido-alkanpercarboxylic acids.

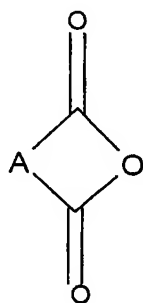
In said process particles of the imido-alkanpercarboxylic acid in alpha form, stable at the solid state but unstable in aqueous dispersion, are first obtained, which are then transformed, as described, into the stable beta form.

To obtain the imido-alkanperoxycarboxylic acids of formula (I) in the beta crystalline form, having the above mentioned sizes, the peracid particles in the alpha form are suspended in a stirred aqueous phase and maintained at temperatures from 0°C to 70°C, preferably from 20°C to 65°C, more

preferably from 40°C to 60°C, for a time ranging from 1 minute to 90 minutes, preferably from 10 minutes to 60 minutes, more preferably from 20 minutes to 45 minutes.

A further object of the present invention is a process for the preparation of imido-alkanperoxycarboxylic acids of formula (I) having particles in the alpha crystalline form, said process comprising the following steps:

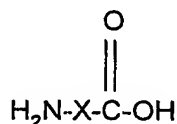
- I) peroxidation in the presence of hydrogen peroxide and of a strong acid generally at temperatures comprised between 5°C and 50°C, of an imido-alkancarboxylic acid precursor obtainable by reaction of:
- a) an anhydride of formula:



or its corresponding acids, A being as above defined,

with

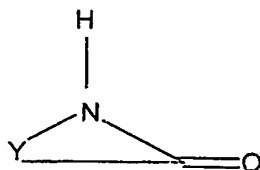
- b1) an aminoacid of formula:



X being as above defined,

or

- b2) a lactam of general formula:



Y having the meanings of X, preferably a C₃-C₁₉ alkylene;

- c) water;
at temperatures in the range 100°C-250°C, under pressure of an inert gas from 1 to 30 bar (0.1-3 MPa), for reaction times from 1 to 20 hours;
- II) obtaining of a melted phase of eutectic composition of the imido-alkanperoxycarboxylic acids of formula (I) by heating a suspension in water of said peracids until the complete solid melting, said eutectic having a composition on a molar basis of no more than two moles of water/peracid mole;
- III) separation from the melted organic phase of eutectic composition from the balanced aqueous phase, and recovery of the melted organic phase containing the imido-alkanpercarboxylic acid;
- IV) quench of the melted organic phase and obtaining of the phase called herein alfa, stable at the solid state (but unstable at contact with water), as above defined.

Said quench of step IV) of the process can be carried out in various ways. For example by dripping the melted organic phase of eutectic composition in liquid nitrogen. Another quench method is for example the dripping in cold water, under stirring, having a temperature for example lower than 15°C. To obtain only the alpha form, the skilled man of the field is easily able to determine the most suitable temperature, keeping in mind that as the temperature increases, the beta form can be contemporaneously obtained together with the alpha form. Another quench method is the percolation of the melted phase on one, for example metal, surface or on two, for example metal, surfaces coupled and cooled at temperatures lower than 30°C.

In step I) the ratio by moles generally between a/(b1 or b2)/c is in the range 1/0.8:1.2/0.5:3. Preferably the ratio by moles a/(b1 or b2)/c is comprised between 1/1.01:1.1/0.5:2.5, more preferably between 1/1.05:1.1/1-2.

In step I) it is preferred to react the anhydride a), or

the corresponding acid, with the lactam b2).

Among the compounds of class a1) the following anhydrides or the corresponding acids can be mentioned: succinic, glutaric, maleic, trimellitic, phthalic, pyromellitic and alkyl- or alkenyl-succinic anhydride. Preferably the phthalic anhydride or the phthalic acid are used.

Among the class b1) compounds the following can be mentioned: omega-aminobutyric, omega-aminovalerianic, omega-aminocaproic and omega-aminolauric acids.

Among the compounds of class b2) it can be mentioned as preferred: gamma-pyrrolidone, delta-piperidone, epsilon-caprolactam and omega-lauro lactam, epsilon-caprolactam (CPL) is particularly preferred.

Preferably in step I) the temperature is in the range 130°C-180°C and the pressure between 4 and 8 bar.

At the end of step I) a solvent, preferably CH₂Cl₂ and CHCl₃, more preferably CH₂Cl₂, is preferably added to make easier the subsequent peroxidation of the product.

The last solvents indeed, as described in the patent application EP 780,373 in the name of the Applicant, are the most suitable to carry out the successive peroxidation operation.

Among imido-alkanpercarboxylic acids it can be mentioned the phthalimido-peracetic acid, 8-phthalimido peroxyhexanoic acid, 3-phthalimido-perpropionic acid, 4-phthalimido-perbutyric acid, 2-phthalimido-diperglutaric acid, 2-phthalimido-dipersuccinic acid, 3-phthalimido-perbutyric acid, 2-phthalimido-perpropionic acid, 3-phthalimido-diperadipic acid, naphthalimido-peracetic acid, 2-phthalimido-monopersuccinic acid.

In step II) to reduce the amount of water, sequestrants can be added in the aqueous phase. For example there can be mentioned hydroxycarboxylic acids, as citric acid; aminopolycarboxylic acids, as ethylenediaminetetramethylphosphonic acid (EDTMP); pyridinecarboxylic acids, such as dipicolinic acid; polyphosphonic acids, for example 1-hydroxy-ethyliden-

1,1-diphosphonic acid (HEDP).

Crystalline imido-alkanperoxycarboxylic acids of alpha form obtained by the above mentioned process, are stable at the solid state, as said and they clearly distinguish themselves from the same crystalline acids in beta form since they are spontaneously transformed into the corresponding microcrystals of beta form by mere contact with an aqueous phase.

As said, the so obtained crystals of imido-alkanperoxycarboxylic acids of beta form distinguish themselves from those obtained by the known methods of the prior art (milling) by the improved bleaching properties and the lower amount of chemical additives necessary for the preparation of the corresponding compositions. The imido-alkanperoxycarboxylic acid crystals of beta form of the invention have on an average sizes clearly lower than those obtainable by the known milling methods of the prior art.

Said microcrystals in beta form obtained by the invention process from crystalline imido-alkanperoxycarboxylic acids in alpha form, besides the specific bleach activity, are more effective than the crystals obtained according to the methods of the prior art also in terms of antibacterial and disinfectant activity, especially in the applications at room temperature (15°C-25°C) or at lower temperatures.

As said, the microcrystals of the imido-alkanperoxycarboxylic acids in beta form of the invention are of particular interest since they require lower amounts of chemical additives for obtaining compositions of commercial interest stable in the time. Furthermore they do not need chemical process auxiliary agents as described in the prior art for the fine milling of crystalline imido-alkanperoxycarboxylic acids. Besides, they can be obtained also on an industrial scale with simplified processes and with reduced investment and working costs.

The imido-alkanperoxycarboxylic acids in the invention alpha crystalline form are stable in the time, even in case of prolonged storage, and subjected to the above described pro-

cess they are spontaneously transformed into microcrystals of beta form, having the above reported average sizes and the desired characteristics for the preparation of compositions, as above described.

The following Examples illustrate with non limitative purposes the invention.

EXAMPLE 1A

PAP preparation having alpha crystalline form by mass-crystallization

100 ml of demineralized water "Micropure Grade" and 0.5 g of hydroxyethyliden-diphosphonic acid (HEDP) (Supplier Bozzetto: HEDP 10H60), are introduced in a 200 ml jacketed beaker equipped with an outlet valve on the bottom and the solution is heated up to about 78°C. Then 100 g of crystalline PAP of technical degree (Ausimont, Eureco® W type) are added. It is put under stirring at the rate of about 250 rpm and the PAP melting is expected, which takes place when the system temperature rises again to a value of about 78°C. At this temperature the two formed liquid phases, respectively the organic phase formed by the PAP eutectic with water and the aqueous phase, result transparent. The stirring is reduced to 20 rpm and the evident separation of the two phases with the heavier organic phase which gathers on the bottom is obtained.

About 250 ml of liquid nitrogen are drawn in a Dewar vessel, and a magnetic anchor is immersed therein to stir the liquid with a magnetic stirrer, positioning this vessel immediately under the outlet valve of the jacketed beaker containing on the bottom the melted organic phase.

The bottom valve of this is slowly opened and the melted liquid is let drip in the liquid nitrogen phase. The operation is interrupted as soon as the upper level of the melted organic phase in the jacketed beaker approaches the bottom valve. The solidified PAP is separated from the still liquid nitrogen, taking the solid with a round spatula, and transferring it into a small plastic tank resistant to low temperatures.

After having conditioned again the product at the room temperature, the PAP granules are dried by drying under vacuum, at about residual 10 mmHg, at a temperature not higher than 20°C. The specimen, weighing about 70 g of crystalline PAP is characterized by the X Ray Diffraction and Surface Infrared Spectroscopy (IR/S) techniques. The obtained spectra identify the alpha form.

X Rays: typical peaks at 17.5 and 19.0 and typical quadruplet at 24.2 - 25.0 [2θ].

IR/S: typical peak with maximum absorption in the 1707-1712 cm^{-1} zone (anhydrous crystals: absorption at 3450-3500 lower than 5%).

EXAMPLE 1B (comparative)

PAP preparation of beta crystalline form (crystalline form of the prior art) by mass-crystallization

By initially operating according to the procedure of Example 1A, the melted organic phase formed by the PAP eutectic with water is fed to a beaker containing water at the temperature of about 40°C, and kept under stirring with a magnetic stirrer and a magnetic anchor. After the melt solidification, the solid separation from the liquid, the granular product is dried with the same method described to remove the residual water in Example 1A. Also this specimen is characterized by the X Ray Diffraction and the Surface Infrared Spectroscopy techniques. The obtained spectra identify the beta form. X Rays: typical peaks at 18.0 and 18.7 and no typical quadruplet at 24.2 - 25.0 [2θ].

IR/S: typical peak with maximum absorption in the 1699-1704 cm^{-1} zone (dried crystals: absorption at 3450-3500 lower than 5%).

EXAMPLE 1C (comparative)

Example 1B has been repeated but by using water cooled at 15°C. The results are equal to those obtained in Example 1B.

EXAMPLE 2A

PAP preparation of beta microcrystalline form starting from PAP of alpha crystalline form

In a beaker immersed in a thermostatic bath an aqueous dispersion of alpha crystalline PAP in demineralized water at 5% by weight of PAP is prepared, by adding to 473.5 ml of demineralized water at the temperature of 50°C, kept under stirring with an anchor and a magnetic stirrer, 500 ppm of antifoam DB 100 and 1,000 ppm of surfactant Hostapur® SAS and 26.50 g of crystalline PAP in alpha form, of technical degree (titre: 94.3%) having average sizes higher than 100 micron. After 10 minutes of stirring at 50°C, the beaker is removed from the thermostatic bath and the aqueous suspension is transferred in a graduated cylinder. It is let rest at room temperature in the graduated cylinder. In the suspension no thickening of solid phase on the cylinder bottom is observed, both after two hours and after 48 hours, and a separation of supernatant clear liquid phase of no more than 20% by volume even after 10 days is noticed.

One sample of said aqueous dispersion, observed with optical microscope (50 and 500 magnifications) shows that the PAP crystals dispersed in the water have average sizes lower than 10 micron, in particular lower than 2 micron. These microcrystals, recovered and studied by means of the analytical techniques of Example 1, show the same characteristics of beta form crystals and no longer those of the starting alpha form crystals.

EXAMPLE 2B (comparative)

Repetition of Example 2A but by starting from crystalline PAP in beta form.

An aqueous dispersion of crystalline PAP in demineralized water at 5% by weight of PAP is prepared, as described in Example 2A, by adding to 471.9 ml of demineralized water 500 ppm of antifoam DB 100 and 1000 ppm of surfactant Hostapur® SAS and 28.1 g of crystalline PAP in beta form of technical degree (titre: 89 %), having average sizes higher than 100 mi-

cron, in particular 80% of the particles being comprised between 100 and 200 micron. After 10 minutes of stirring at 50°C, the beaker is removed and the suspension is transferred into a graduated cylinder, as in Example 2A. Already after 10 minutes rest at room temperature in the graduated cylinder, it is observed the clear separation of a supernatant aqueous phase for 60% of the total volume and the sedimentation of a precipitate on the bottom. The separation of the supernatant aqueous phase increases after 2 hours to more than 70% of the total volume.

A solid specimen, examined by optical microscope and by the techniques mentioned in Example 1A, shows that the crystals have unchanged sizes and properties with respect to those of the starting PAP crystals in beta form.

EXAMPLE 3

Dissolution rate of PAP crystals of beta form, and of PAP microcrystals of beta form obtained from PAP crystals of alpha form according to Example 2A

A test is carried out for the determination of the dissolution time, by dispersing 100 mg of dried crystalline PAP (base 100%), respectively of crystals and microcrystals (sizes lower than 10 micron) of PAP in beta form, obtained as from Examples 2B and 2A respectively, in one litre of solution prepared with water having a 10°F hardness and 1.70 g of standard detergent base, free from bleach additives (detergent IEC type B, with phosphates - Publication IEC 60,456), kept under stirring and thermostated at the temperature of 40°C.

Successive samples of liquid phase, carefully filtered on filter of 0.45 micron, are drawn and the PAP concentration in solution is determined by HPLC.

The necessary times for the dissolution of 90% of the crystalline PAP initially dispersed in the aqueous solution are of 30 and 15 minutes respectively for the used crystals and microcrystals of PAP in beta form.

Said times are determined by drawing some curves reporting in ordinate the PAP concentration dissolved in the aqueous

phase (determined by HPLC) and in abscissae the sample drawing time, taking as 100% the PAP concentration asymptotically obtained at infinite time.

The previous test is repeated by dispersing 70 mg of dried crystalline PAP (base 100%), respectively of crystals and microcrystals (sizes lower than 10 micron) of PAP in beta form, obtained as from Examples 2B and 2A respectively, in one litre of aqueous solution, prepared as above described, stirred and thermostated at the temperature of 25°C.

Successive samples of liquid phase, carefully filtered on filter of 0.45 micron, are drawn, and the PAP concentration in solution is determined by HPLC.

The necessary times for the dissolution of 90% of the crystalline PAP initially dispersed in the aqueous solution are of 60 and 14 minutes respectively for the used crystals and microcrystals of PAP in beta form.

EXAMPLE 4A (comparative)

Preparation of a typical PAP composition having an aqueous basis and evaluation of the respective bleach activity

A typical composition having an aqueous basis at 10% by weight of active PAP is prepared with crystalline PAP in beta form, milling it by a colloid mill and subsequently by a high flow rate mill with impact and cavitation and adding then, under stirring for 30 minutes at the temperature of 45°C, the following substances in the indicated amounts, expressed in percentages by weight on the final composition:

- non-ionic surfactant 2.5%,
- xanthan rubber 0.50%,
- HEDP 0.1%.

The obtained dispersion is chemically and physically stable even after exposure at the temperature of 35°C in a stove for 7 days. The initial viscosity of 670 mPa.s becomes 730 mPa.s after 7 days at 35°C.

The bleach activity of said composition is evaluated according to a laboratory test, by treatments in combination with HD detergent (Heavy Duty) at 40°C for 30 minutes, or in

combination with LD detergent at 30°C (Light Duty) for 30 minutes, of a set of test cotton tissues dirtied with the following types of artificial dirt EMPA: art. 114 (red wine), art. 167 (tea) and art. 164 (grass), obtaining a white degree of 70, 67.5 and 63 (HD detergent), or of 72, 73 and 64.5 (LD detergent) respectively.

EXAMPLE 4B

Repetition of Example 4A using crystalline PAP in alpha form

The same standard composition having an aqueous basis at 10% by weight of active PAP is prepared with crystalline PAP in alpha form. Crystals are milled for 5 minutes with Brown® Minipimer mill and, by maintaining under stirring for 30 minutes at the temperature of 45°C, the following substances are added in the indicated amounts, expressed in percentages by weight on the final composition:

- non ionic surfactant 2.5%,
- xanthan rubber 0.10%,
- HEDP 0.10%.

The obtained dispersion is chemically and physically stable, even after exposure at the temperature of 35°C in a stove for 7 days. The initial viscosity of 570 mPa.s becomes 580 mPa.s after 7 days at 35°C.

The bleach activity of this formulation is evaluated by using the same above mentioned laboratory test, by treatments in combination with HD detergent at 40°C for 30 minutes, or in combination with LD detergent at 30°C for 30 minutes, of a set of test cotton tissues dirtied with the following types of artificial dirt EMPA: art. 114 (red wine), art. 167 (tea) and art. 164 (grass), obtaining a bleach degree of 71, 69.5 and 63 (HD detergent), or 73, 73.5 and 65.5 (LD detergent) respectively.

EXAMPLE 5

Dissolution rate of the crystalline PAP in beta form present in liquid compositions having an aqueous basis

Three compositions having an aqueous basis of commercial interest called respectively A, B, C, containing in suspension

PAP crystals in beta form are prepared and the PAP dissolution times thereof are determined by the methods described in Example 3, by dispersing a sample of the single composition to be tested in 1 litre of solution, prepared with water having a 10°F hardness, and 1.70 g of standard detergent base of Example 3, at the temperature of 25°C.

The three compositions A, B and C subjected to the test are respectively obtained as follows:

- Formulation A:

- 60 g of PAP of alpha form of technical degree,
- 1.50 g of xanthan rubber,
- 10 g of non ionic surfactant,
- 0.6 g of antifoam DB100

are dispersed in 928 g of water at 50°C and treated for 5 minutes by Silverson equipment, then with blade mechanical stirrer for 30 minutes at 50°C and subsequently for 30 minutes at room temperature.

The obtained composition A has a titre in active PAP of 5.02% and a viscosity at 25°C of 120 mPa.s. The PAP crystals dispersed in the aqueous phase have sizes lower than 10 micron.

- Formulation B:

- 60 g of PAP of alpha form of technical degree,
- 1.0 g of xanthan rubber,
- 3.4 g of anionic surfactant Hostapur®SAS,
- 0.6 g of antifoam DB100

are dispersed in 935 g of water at 50°C and treated for 5 minutes with Silverson equipment, then with blade mechanical stirrer for 30 minutes at 50°C and subsequently for 30 minutes at room temperature.

The obtained composition B has a titre in active PAP of 5.0% and a viscosity at 25°C of 300 mPa.s. The PAP crystals dispersed in the aqueous phase have sizes lower than 2 micron.

The composition C is the same comparative composition described in Example 4A.

With the test to determine the dissolution times at 25°C of the crystalline PAP contained in the three compositions A, B and C, the values reported in Table 2 are obtained, wherein $T_{98.0}$, $T_{99.0}$ and $T_{99.8}$ show the necessary times for the dissolution respectively of 98.0%, 99.0% and 99.8% of the PAP initially introduced in the test solution.

Said times and respective percentages are determined as described in Example 3.

From the Table it results that the time necessary for the PAP dissolution of the compositions A and B is undoubtedly lower than the time requested by the composition C of the prior art.

Table 1

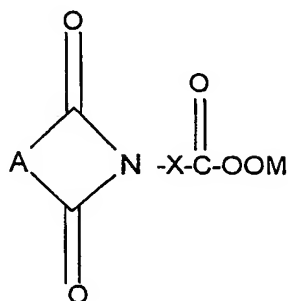
<p>Examples 4A comp. and 5A: comparison between the results (white degree) obtained in the washing tests using mixtures containing HD detergent, or respectively LD, and compositions formed by (% by weight): 2.5% of non ionic surfactant, 0.10% HEDP, and respectively the % of xanthan rubber and 10% of PAP of the type as indicated in the Table</p>		
	Ex. 4A Comp	Ex. 5A
<p>PAP and xanthan rubber in the composition</p> <p>- PAP</p> <p>- xanthan rubber (% by weight)</p>	<p>beta</p> <p>0.5</p>	<p>alpha</p> <p>0.1</p>
<p>Washing tests</p> <p>Composition + HD surfactant</p> <p>White degree:</p> <p>- art. 114 (red wine)</p> <p>- art. 167 (tea)</p> <p>- art. 164 (grass)</p>	<p>70</p> <p>67.5</p> <p>63</p>	<p>71</p> <p>69.5</p> <p>63</p>
<p>Washing tests</p> <p>Composition + LD surfactant</p> <p>White degree:</p> <p>- art. 114 (red wine)</p> <p>- art. 167 (tea)</p> <p>- art. 164 (grass)</p>	<p>72</p> <p>73</p> <p>64.5</p>	<p>73</p> <p>73.5</p> <p>65.5</p>

Table 2

<p>Example 5, dissolution rate of the crystalline PAP present in the liquid compositions having an aqueous basis A, B and C.</p> <p>T_{98.0}, T_{99.0} and T_{99.8} show the times necessary for the dissolution respectively of 98.0%, 99.0% and 99.8% of the PAP initially introduced in the test solution..</p>			
Compositions	T _{98.0} min	T _{99.0} min	T _{99.8} min
A	< 5	7	20
B	<< 5	< 5	10
C	5	15	65

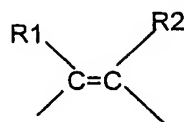
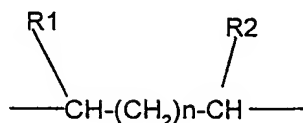
CLAIMS

1. Imido-alkanpercarboxylic acids having formula (I):

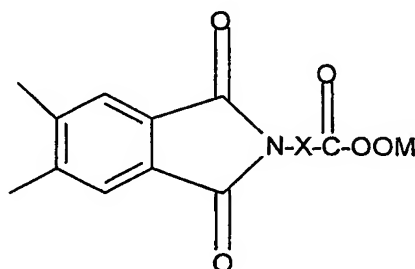
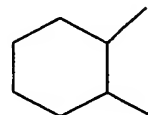
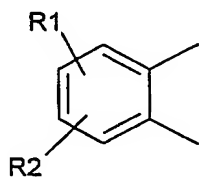


(I)

wherein A indicates a group selected from the following:



or



wherein:

n is an integer 0, 1 or 2,

R1 has one of the following meanings: hydrogen, chlorine, bromine, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, aryl or alkylaryl,

R2 is hydrogen, chlorine, bromine or a group selected from the following: $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{CO}_3\text{M}$ or $-\text{OSO}_3\text{M}$,

M has the meaning of hydrogen, an ammonium alkaline metal, or an alkaline-earth metal equivalent,

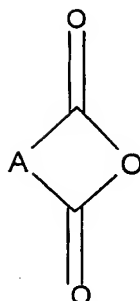
X indicates a $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ alkylene or an arylene;

said imido-alkanpercarboxylic acids being in a crystalline form, herein called alpha, stable at storage at the solid state, but when dispersed in water is transformed into crystals of the known crystalline form of the prior art (herein called beta), stable in aqueous environment, said crystals of beta crystalline form having average sizes lower than 30 micron, preferably lower than 10 micron, more preferably lower than 8 micron, in particular lower than or equal to 2 micron; said alpha crystalline form being characterized with respect to the known beta crystalline form of the prior art due to the fact that the respective spectra obtained by the X Ray Diffraction and Surface Infrared Spectroscopy (IR/S) techniques show, with respect to those of the beta form of the same peracid, a different spectral imagine at X rays and a typical absorption shift in the $1697\text{-}1707\text{ cm}^{-1}$ zone by IR/S towards higher frequencies, of the order of 10 cm^{-1} .

2. Acids according to claim 1, wherein the acid is ϵ -phthalimido-peroxyhexanoic acid in alpha crystalline form, characterized by the following chemico-physical parameters:
 - at X rays: peaks at 17.5 and 19.0 and quadruplet at $24.2 - 25.0 [^\circ 2\theta]$,
 - at IR/S spectrum: peak with maximum absorption in the $1707\text{-}1712\text{ cm}^{-1}$ zone, for dried crytals, having a water absorption at $3450\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ lower than 5%.
3. Imido-alkanpercarboxylic acids of beta crystalline form obtainable by dispersing in water crystalline particles of alpha form according to claims 1-2, said particles of

beta crystalline form having average sizes lower than 30 micron, preferably lower than 10 micron, more preferably lower than 8 micron, in particularr lower than or equal to 2 micron.

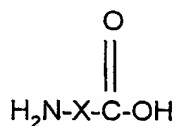
4. Solid compositions comprising imido-alkanpercarboxylic acids in alpha crystalline form of claims 1-2, preferably in the form of granulates for their use in the detergency and disinfection field.
5. Compositions comprising the imido-alkanpercarboxylic acids of claim 3.
6. Compositions according to claim 5 in aqueous phase.
7. Compositions according to claims 5-6 wherein the content of percarboxylic acids ranges from 0.5% to 25% by weight based on the total of the composition.
8. Compositions according to claims 5-7 comprising suspending agents.
9. Compositions according to claim 8 wherein the amount of suspending agent, expressed in concentration by weight, is from 0.05% to 0.6%.
10. Compositions according to claim 9 wherein the amount of suspending agent is from 0.05% to 0.1%.
11. Compositions according to claims 5-10 comprising surfactants, preferably nonionic or anionic surfactants.
12. Compositions according to claim 11 comprising hydrogen peroxide at concentrations by weight from 0 to 10% based on the total of the composition.
13. Process for the preparation of imido-alkanperoxy-carboxylic acids of claim 1 comprising the following steps:
 - I) peroxidation in the presence of hydrogen peroxide and of a strong acid generally at a temperature comprised between 5°-50°C of an imido-alkancarboxylic acid precursor obtainable by reaction of:
 - a) an anhydride of formula:



or the corresponding acids, A being as above defined,

with

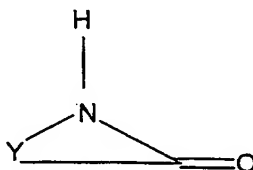
b1) an aminoacid of formula:



X being as above defined,

or

b2) a lactam of general formula:



Y having the meanings of X, preferably C₃-C₁₉ alkylene;

c) water;

at temperatures in the range 100°C-250°C, under pressure of an inert gas from 1 to 30 bar, for reaction times from 2 to 20 hours;

II) obtaining of a melted phase of eutectic composition of the imido-alkanperoxycarboxylic acids of formula (I) by heating a suspension in water of said peracids until the complete melting of the solid, said eutectic having a composition on a molar basis of no more than two moles of water/peracid mole;

III) separation of the melted organic phase of eutectic composition from the aqueous phase in balance and recovery of the melted organic phase containing the

imido-alkanpercarboxylic acid;

- IV) quench of the melted phase and obtaining of the phase herein called alpha, stable at the solid state.
14. Process according to claim 13 wherein in step IV) the quench is carried out by dripping the melted organic phase of eutectic composition in liquid nitrogen.
 15. Process according to claim 13 wherein in step IV) the quench is carried out by dripping in cold water, under stirring, having a temperature lower than 15°C.
 16. Process according to claim 13 wherein in step IV) the quench is carried out by percolation of the melted phase on a metal surface, or on two metal surfaces, coupled and cooled at temperatures lower than 30°C.
 17. Process according to claims 13-16 wherein in step I) the ratio by moles between a/(b1 or b2)/c is in the range 1/0.8:1.2/0.5:3, preferably said ratio by moles a/(b1 or b2)/c being comprised between 1/1.01:1.1/0.5:2.5, more preferably between 1/1.05: 1.1/1-2.
 18. Process according to claims 13-17 wherein in step I) the anhydride a), or the corresponding acid is reacted with the lactam b2).
 19. Process according to claims 13-18 wherein the compounds of the class a1) are selected from the following anhydrides or corresponding acids: succinic, glutaric, maleic, trimellitic, phthalic, pyromellitic and alkyl- or alkenyl-succinic anhydrides, preferably phthalic anhydride of phthalic acid.
 20. Process according to claims 13-19 wherein the class b1) compounds are selected from the following: omega-aminobutyric, omega-aminovalerianic, omega-aminocaproic and omega-aminolauric acid.
 21. Process according to claims 13-20 wherein the compounds of the class b2) are selected from the following: gamma-pyrrolidone, delta-piperidone, epsilon-caprolactam, and omega-lauro lactam, epsilon-caprolactam (CPL) is particu-

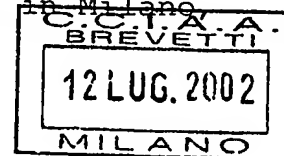
larly preferred.

22. Process according to claims 13-21 wherein in step I) the temperature is in the range 130°C-180°C and the pressure in the range 4-8 bar.
23. Process according to claims 13-22 wherein the imido-alkanpercarboxylic acids are selected from phthalimido-peracetic acid, ϵ -phthalimido peroxyhexanoic acid, 3-phthalimido-perpropionic acid, 4-phthalimido-perbutyric acid, 2-phthalimido-diperglutaric acid, 2-phthalimido-dipersuccinic acid, 3-phthalimido-perbutyric acid, 2-phthalimido-perpropionic acid, 3-phthalimido-diperadipic acid, naphthalimido-peracetic acid, 2-phthalimido-monopersuccinic acid.
24. Process according to claims 13-23 wherein in step II) sequestrants are added in the aqueous phase.
25. Process to obtain the imido-alkanpercarboxylic acids according to claim 3, wherein the peracid particles in the alpha form obtained according to the process of claims 13-24 are suspended in a stirred aqueous phase and maintained at a temperature from 0°C to 75°C, preferably from 20°C to 70°C, more preferably from 40°C to 60°C for a time ranging from 1 minute to 90 minutes, preferably from 10 minutes to 60 minutes, more preferably from 20 minutes to 45 minutes.
26. Use of the imido-alkanpercarboxylic acids of claims 1-2 to obtain the corresponding acids in beta form of claim 3.
27. Use of the imido-alkanpercarboxylic acids of claims 1-2 and of claim 4 in the bleach or in disinfection applications.
28. Use of the imido-alkanpercarboxylic acids of claim 3 and of claims 4-12 in bleach or in disinfection applications.

Descrizione dell'invenzione industriale a nome **MI 2002 A 001537**

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,

Piazzetta Maurilio Bossi, 3.



* * * * *

La presente invenzione riguarda acidi immido-alcan percarbossilici, aventi migliorata efficacia nel bleaching, utilizzabili anche a temperatura moderata, anche dell'ordine da 10°C a 30°C per le applicazioni industriali e commerciali nella detergenza e nella disinfezione.

Più in particolare l'invenzione riguarda una nuova forma cristallina di acidi immido-alcanpercarbossilici, stabile allo stato solido ma che sospesa in acqua si trasforma spontaneamente in cristalli di forma cristallina diversa, stabili in mezzo acquoso e aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 8 micron, in particolare minori o uguali a 2 micron. Gli acidi immido-alcanpercarbossilici ottenuti con queste dimensioni hanno efficacia di bleaching superiore, a parità di concentrazione, rispetto a quelli di dimensioni maggiori di 30 micron e inoltre possono essere formulati in dispersioni, ad esempio acquose, per le applicazioni industriali e commerciali con l'impiego di quantità ridotte di ausiliari chimici, in particolare agenti sospendenti, rispetto a quelle previste dall'arte nota.

E' noto che gli acidi immido-alcanpercarbossilici possono essere ottenuti ad esempio come sospensioni (slurries) ac-

quose. Sono composti noti e utilizzati come agenti di sbianca in formulazioni detergenti, o come componenti principali di composizioni disinfettanti o ossidanti. Le formulazioni contenenti detti acidi combinano buone proprietà sbiancanti con una buona stabilità allo stoccaggio.

I processi per la preparazione degli acidi immido-alcanpercarbossilici sono ben noti in letteratura e comprendono l'ossidazione in presenza di una miscela di acqua ossigenata e di un acido forte, dei precursori acidi immido-alcancarbossilici. Il precursore, nel caso di acidi ftalimmido-alcanpercarbossilici, viene ottenuto per condensazione di anidride ftalica, o acido ftalico con amminoacidi o lattami, per reazione in presenza o in assenza di acqua a una pressione da 1 a 30 bar e a temperature variabili da 100°C a 250°C, con tempi di reazione da 1 a 20 ore. Si vedano ad esempio i brevetti europei EP 325.289, EP 325.288, EP 349.940. Il brevetto europeo EP 490.409 descrive un processo per ottenere con alte rese acidi percarbossilici in cui si opera in presenza di particolari solventi organici ad esempio CH_2Cl_2 e CHCl_3 , separando alla fine della reazione il solvente organico contenente l'acido percarbossilico dalla fase acquosa contenente l'acido solforico e acqua ossigenata. Il prodotto utile viene poi recuperato per rimozione del solvente organico. Nel brevetto europeo EP 560.155 vengono descritti diversi procedimenti di trattamento della soluzione organica con acqua, mediante i

quali si ottiene alla fine ad esempio acido ϵ -ftalimido-perossiesanoico (PAP) in polvere cristallina umida (cake), per filtrazione o centrifugazione di slurries acquosi impuri di solventi organici, ad esempio CH_2Cl_2 o etile acetato, con contenuti residui di acqua dell'ordine del 20% in peso e tracce di solvente residuo comprese da 50 a 2.500 ppm.

In genere le quantità residue di solventi clorurati accettate nelle formulazioni di acidi alcanpercarbossilici sono molto basse. Per abbassare il contenuto residuo di questi solventi clorurati nel cake ottenuto, come detto, deve essere eseguito un successivo trattamento di purificazione con un solvente non clorurato ad esempio etileacetato, come descritto nel brevetto europeo EP 556.769. Tuttavia l'acido alcanpercarbossilico ottenuto contiene quantità non trascurabili del solvente utilizzato nell'ultima purificazione.

Inoltre, alla fine di questi trattamenti per abbassare il contenuto di solventi clorurati in base ai procedimenti dei sopra citati brevetti, la percentuale in peso di acqua nell'acido alcanpercarbossilico è dell'ordine di 20% o maggiore. Questo quantitativo di acqua risulta troppo elevato per la preparazione di formulazioni solide di acidi alcanpercarbossilici e viene generalmente ridotto tramite processi di essiccazione, che devono essere lenti per evitare decomposizioni violente dei peracidi. Questa è una fase critica dei processi industriali di ottenimento dei peracidi, sia per la sua peri-

colosità che per la sua scarsa produttività. In più con questi processi di essiccamento si dovrebbe ottenere un valore costante del contenuto residuo di acqua, come richiesto per effettuare i processi successivi di lavorazione del peracido solido.

Il brevetto EP 780.374 descrive un processo per ridurre il contenuto di acqua di acidi immido-alcanpercarbossilici, inizialmente maggiore del 12% in peso, a un valore costante e inferiore al 10% in peso, detto processo comprendente le fasi di riscaldamento di una sospensione di un acido immido-alcanpercarbossilico in acqua fino alla completa fusione del solido, successiva separazione della fase organica dalla fase acquosa e recupero della fase organica contenente l'acido immido-alcanpercarbossilico. Il processo di questo brevetto si basa sul fatto che gli acidi immido-alcanpercarbossilici puri, ottenuti ad esempio per cristallizzazione da soluzioni organiche, hanno un punto di fusione molto prossimo alla temperatura di decomposizione; mentre gli acidi immido-alcanpercarbossilici in presenza di acqua sono in grado di fondere a una temperatura significativamente inferiore rispetto alla temperatura di fusione, formando eutettici. La costanza del tenore di acqua nel peracido finale, tipica della composizione eutettica, è un fattore molto importante ai fini dei successivi trattamenti di finitura del prodotto. La forma fisica del peracido ottenuta con questo procedimento ha un vantaggio



che consente di evitare la granulazione del prodotto, che viene effettuata quando il peracido è nella forma di polvere per facilitare le operazioni successive durante la formulazione e/o il trasporto.

E' noto nell'arte che è preferito l'uso nel bleach di acidi perossicarbossilici cristallini, ottenibili come tali in fase solida e ad alto titolo, ed utilizzabili anche in assenza di acqua ossigenata. Fra questi sono preferiti gli acidi perossicarbossilici poco solubili in acqua (sparingly water soluble), perché meglio si prestano allo sviluppo di formulati poco aggressivi per gli utilizzatori, ma efficaci in queste applicazioni già a temperatura ambiente. Fra questi acidi perossicarbossilici cristallini poco solubili in acqua sono noti in particolare gli acidi immido-alcanpercarbossilici, ad esempio l'acido ϵ -ftalimmido-perossiesanoico ("PAP") commercializzato da Ausimont con il marchio Eureco®. Questi peracidi sono noti dai brevetti EP 325.288 ed EP 325.289 a nome della Richiedente, come preferiti per la produzione su scala industriale e per le applicazioni su scala commerciale nei campi citati. Per l'impiego nella detergenza si vedano in particolare le formulazioni di detti peracidi descritte in EP 852.259 a nome della Richiedente. Per le applicazioni nei campi della cura della persona, della cosmesi e della farmaceutica si vedano le formulazioni descritte nei brevetti EP 895.777, EP 1.074.607 a nome della Richiedente.

L'acido ϵ -ftalimmido-perossiesanoico ("PAP") è particolarmente preferito nei campi applicativi sopra indicati per la sua eccezionale stabilità in fase solida cristallina e per la conseguente sicurezza con cui può essere movimentato (handling) ed utilizzato su grande scala. L'eccezionale stabilità termica del PAP in forma cristallina, anche allo stato di solido di grado tecnico, ottenuta sia con procedimenti sperimentali di laboratorio che con processi industriali, è nota nell'arte e lo distingue dalla maggior parte degli acidi perossicarbossilici cristallini noti, si veda ad esempio EP 490.409 a nome della Richiedente. Questa superiore stabilità chimico-fisica del PAP è meno marcata quando il PAP è presente sotto forma di soluto in una soluzione di un solvente chimicamente compatibile ed inerte, ad esempio in acqua, nei limiti di solubilità dettati dalla temperatura della soluzione. Un contributo alla eccezionale stabilità del PAP allo stato solido sembra quindi derivare dalla natura stessa della sua forma cristallina come è nota nell'arte, in quanto facilmente ottenibile per cristallizzazione del PAP dalle sue soluzioni in solventi organici, per esempio come descritto nei brevetti EP 556.769 e EP 560.155 già citati, ovvero anche per solidificazione del PAP da una sua fase fusa di composizione eutettica, in presenza di acqua, si veda EP 780.374. In tutti questi casi i cristalli di PAP ottenuti hanno dimensioni mediamente superiori a 100 micron. Gli acidi immido-alcanpercarbossilici

(AH 2628/031)

in forma cristallina, come noto, non sono ottenibili per cristallizzazione da una soluzione acquosa, a causa della loro bassa solubilità in acqua. Un risvolto utile ai fini pratici di questa proprietà degli acidi immido-alcanpercarbossilici è la sostanziale stabilità nel tempo delle dispersioni acquose di cristalli di detti peracidi, che non mostrano fenomeni di modifica morfologica per ricristallizzazione spontanea: perciò dette dispersioni acquose mantengono le loro caratteristiche chimico fisiche anche per lunghi tempi di stoccaggio.

E' anche noto che le prestazioni dei formulati a base di acidi immido-alcanpercarbossilici cristallini poco solubili in acqua, specie nelle applicazioni a bassa temperatura, sono più efficaci e convenienti se il peracido in fase cristallina è presente sotto forma di particelle di dimensioni inferiori nella media a 100 micron. In questo caso infatti in fase di applicazione l'azione di bleach avviene senza che si manifestino fenomeni indesiderati come la presenza di residui solidi sui tessuti trattati o uno sbiadimento locale dei colori o un danno localizzato delle fibre meno resistenti. Si veda ad esempio la domanda di brevetto WO 00/27.960. Dette particelle di dimensioni mediamente inferiori a 100 micron possono essere ottenute con due operazioni di macinazione in serie partendo da cristalli ottenuti con i procedimenti dell'arte nota. E' noto infatti che per avere una macinazione più efficace per ottenere particelle con dimensioni mediamente minori di 100

micron, si devono applicare procedimenti successivi di macinazione che sfruttano tecniche ad effetto complementare. Si veda la domanda di brevetto WO 00/27.969. Con dette tecnologie particolari di macinazione é possibile ottenere formulati di acidi immido-alcanpercarbossilici dove il perossiacido è presente in forma stabile sotto forma di particelle di dimensioni inferiori nella media a 100 micron. Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che dette dimensioni possono essere ridotte fino a dimensioni mediamente di 35 micron. Si vedano gli esempi di confronto. Lo svantaggio di queste tecnologie di macinazione é che sono richiesti mulini per la macinazione che comportano notevoli costi di investimento e di esercizio, di manutenzione e per il controllo di processo e di qualità. Inoltre dette tecnologie comportano costi aggiuntivi per l'impiego di additivi chimici specifici per facilitare la macinazione, e per il mantenimento nel tempo delle particelle microscopiche degli acidi immido-alcan percarbossilici così ottenute. Infatti in assenza di questi additivi le particelle tenderebbero a riaggregarsi. L'uso di detti additivi specifici facilita la macinazione spinta di detti peracidi riducendo lo stress meccanico a cui detti peracidi cristallini sono sottoposti. In pratica detti additivi consentono di ottenere particelle di detti peracidi di dimensioni nella media inferiori a 100 micron, anche fino a 35 micron e in forma stabile nel tempo.

(AH 2628/031)



E' noto inoltre, si veda la domanda di brevetto WO 00/27.982, che la purezza degli acidi immido-alcan percarbossilici nei formulati deve essere elevata e le impurezze residue in detti peracidi devono essere inferiori al 5% in peso. Inoltre devono essere assenti inquinanti che potrebbero entrare nel formulato per cause accidentali durante i processi di formulazione e di macinazione, e che influiscono negativamente sulla durata nel tempo e la sicurezza intrinseca di questi formulati, in particolare di quelli ad elevato titolo di acidi immido-alcanpercarbossilici. Quando si impiega la macinazione l'uso di un peracido di elevata purezza all'origine e di tecniche di lavorazione accurate consentono nella pratica industriale di ottenere particelle di peracidi aventi dimensioni mediamente dell'ordine di 35 micron e chimicamente stabili nel tempo.

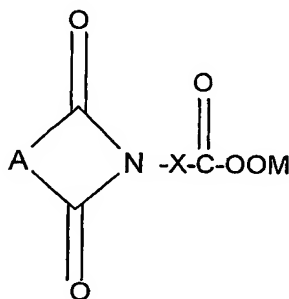
E' noto anche che nel caso di formulati di acidi immido-alcanpercarbossilici finemente dispersi in fase acquosa, è critica la selezione di agenti sospendenti efficaci, capaci di assicurare nel tempo la desiderata stabilità chimico-fisica del sistema e la costanza delle sue caratteristiche reologiche. Per ottenere queste proprietà la concentrazione di detti agenti sospendenti non è riducibile oltre certi valori, e il loro costo risulta non trascurabile in confronto a quello totale del formulato. Si veda ad esempio EP 1.074.607.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione acidi im-

immido-alcanpercarbossilici in una forma fisica tale da assicurare una migliorata efficacia nel bleaching e nella disinfezione, e che consentisse l'utilizzo di detti peracidi anche a temperature di 10°C-30°C nella detergenza e nella disinfezione, senza ricorrere alle tecnologie di macinazione e agli additivi richiesti per la macinazione come descritto nell'arte nota, detti acidi immido-alcanpercarbossilici essendo in grado di dare formulati in cui la quantità di agenti sospendenti utilizzata fosse inferiore a quella dei formulati dell'arte nota, pur mantenendo la medesima stabilità chimico-fisica e la costanza delle caratteristiche reologiche nel tempo.

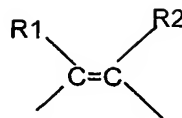
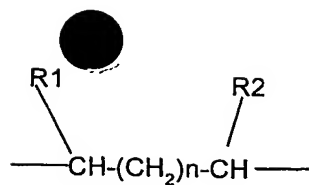
La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato acidi immido-alcanpercarbossilici che permettono di risolvere il problema tecnico sopra indicato.

Costituisce un oggetto della presente invenzione acidi immido-alcanpercarbossilici aventi formula (I):

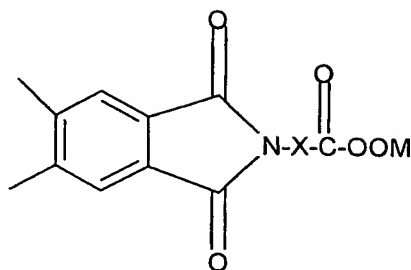
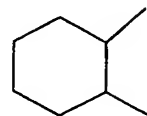
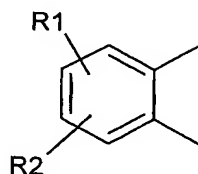


(I)

in cui A indica un gruppo scelto tra i seguenti:



oppure



in cui:

n è un intero 0, 1 oppure 2,

R1 ha uno dei seguenti significati: idrogeno, cloro, bromo, alchile C₁-C₂₀, alchenile C₂-C₂₀, arile o alchilarile,

R2 è idrogeno, cloro, bromo oppure un gruppo scelto tra i seguenti: -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M oppure -OSO₃M,

M ha il significato di idrogeno, un metallo alcalino ammonio, o un equivalente di un metallo alcalino terroso,

X indica un alchilene C₁-C₁₉ oppure un arilene;

detti acidi immido-alcanpercarbossilici essendo in una forma

cristallina, qui chiamata alfa, stabile allo stoccaggio allo stato solido, e che dispersa in acqua si trasforma in cristalli della forma cristallina nota nell'arte (qui chiamata beta), stabili in ambiente acquoso, detti nuovi cristalli di forma cristallina beta aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron, particolarmente minori o uguali a 2 micron; la forma cristallina alfa essendo caratterizzata rispetto alla forma cristallina beta nota nell'arte per il fatto che i relativi spettri ottenuti mediante le tecniche della diffrazione dei Raggi X e della Spettroscopia Infrarossa di Superficie (IR/S) mostrano, rispetto a quelli della forma beta dello stesso peracido, una diversa immagine spettrale ai raggi X e uno shift dell'assorbimento tipico nella zona 1697-1707 cm^{-1} all'IR/S verso frequenze più alte, dell'ordine di circa 8-10 cm^{-1} .

I cristalli della forma alfa hanno la stessa solubilità in acqua dei cristalli dell'arte nota (forma beta). Quindi essi formano dispersioni acquose.

In particolare nel caso dell'acido ϵ -ftalimmido-perossiesanoico (PAP) la forma beta nota nell'arte mostra:

- ai raggi X: picchi tipici a 18,0 e 18,7 e nessun quadrupletto a 24,2 - 25,0 [$^{\circ}2\theta$],
- allo spettro IR/S: picco tipico con massimo di assorbimento nel campo 1699-1704 cm^{-1} , per cristalli anidri che

(AH 2628/031)



hanno assorbimento di acqua a $3450-3500\text{ cm}^{-1}$ minore di 5%;

mentre, per lo stesso composto PAP la forma alfa mostra le seguenti caratteristiche spettrali:

- ai raggi X: picchi tipici a 17,5 e 19,0 e quadrupletto tipico a 24,2 - 25,0 [2θ],
- allo spettro IR/S: picco tipico con massimo di assorbimento nel campo $1707-1712\text{ cm}^{-1}$ per cristalli anidri, che hanno un assorbimento di acqua a $3450-3500\text{ cm}^{-1}$ minore di 5%.

Lo spettro ai raggi X viene effettuato su campioni di polveri essiccate per 48 h a 20°C sotto vuoto (pressione residua 10 mmHg).

Detta forma cristallina alfa è pertanto distinguibile dalla forma cristallina beta nota nell'arte dello stesso acido immido-alcanpercarbossilico sia mediante le tecniche di caratterizzazione sopra indicate, sia e principalmente per il fatto che sospesa in acqua si trasforma spontaneamente in cristalli stabili di diversa forma (beta), stabili in acqua e aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron e in particolare dell'ordine di 2 micron.

Le dimensioni dei cristalli di forma alfa non sono critiche per l'ottenimento dei cristalli della forma beta aventi le dimensioni sopra indicate.

Gli acidi immido-alcanpercarbossilici in forma cristallina alfa possono essere formulati in composizioni solide, ad esempio granulati con le tecniche utilizzate nell'arte per i cristalli di tipo beta per il loro impiego nel campo della detergenza e della disinfezione. Si veda ad esempio il brevetto EP 852.259, qui incorporato integralmente per riferimento.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione acidi immido-alcanpercarbossilici di forma cristallina beta, ottenibili disperdendo in acqua particelle cristalline della corrispondente forma alfa, dette particelle di forma cristallina beta aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron, in particolare minori o uguali a 2 micron.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione formulazioni di acidi immido-alcanpercarbossilici, in particolare formulazioni in fase acquosa, contenenti detti peracidi sotto forma di particelle cristalline beta con dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron, in particolare minori o uguali a 2 micron, ottenute per trattamento della corrispondente forma alfa del peracido, come sopra indicato.

La concentrazione dei peracidi nella forma beta, di dimensioni minori rispetto a quelle dell'arte nota, in dette

formulazioni varia da 0,5% a 25%, espresse come per cento in peso sul totale della formulazione.

Come detto, i cristalli di forma beta sono stabili sia in dispersione acquosa che allo stato solido. E' stato sorprendentemente e inaspettatamente trovato dalla Richiedente che i cristalli in forma beta, aventi le dimensioni sopra indicate, possono essere formulati anche in fase acquosa utilizzando quantità di agenti sospendenti molto ridotte, anche meno di 1/5 in peso rispetto a quelle impiegate per preparare i formulati del mercato a base acquosa contenenti acidi immidoalcanpercarbossilici ottenuti con le tecniche di macinazione dell'arte nota.

In particolare è possibile utilizzare additivi sospendenti, ad esempio polimeri come gomma xantano, a concentrazioni, espresse come percentuali in peso da 0,05% a 0,1% sul totale della formulazione, invece che alle usuali concentrazioni di 0,40-0,60% in peso.

La quantità di additivi sospendenti che si possono utilizzare in dette formulazioni, espressa come percentuali in peso sul totale della formulazione é da 0,05% a 0,6%, preferibilmente da 0,05% a 0,1%.

Inoltre alle formulazioni dell'invenzione possono essere aggiunti gli altri additivi convenzionali, ad esempio tensioattivi, preferibilmente scelti tra quelli nonionici e/o anionici, nelle usuali concentrazioni utili per le prestazioni del

prodotto finale.

Opzionalmente è possibile aggiungere a detti formulati acqua ossigenata a concentrazioni, espresse come percentuali in peso, da 0 a 10% sul totale della formulazione.

I formulati ottenuti da detti acidi immido-alcanpercarbossilici, nelle dimensioni cristalline di forma beta mediamente minori di 30 micron, risultano stabili nel tempo sia dal punto di vista chimico che dal punto di vista fisico.

Detti formulati sono vantaggiosamente utilizzabili nel campo del bleach e della disinfezione con costi inferiori e prestazioni superiori a quelle ottenibili con i formulati noti nell'arte, in particolare per le applicazioni a temperatura ambiente e alle basse temperature. Come detto, la quantità di additivi sospendenti in queste formulazioni è inferiore a quella utilizzata nelle formulazioni degli acidi immido-alcanpercarbossilici note nell'arte.

Gli acidi immido-alcanpercarbossilici cristallini beta della presente invenzione aventi le dimensioni medie delle particelle nei limiti sopra indicati, sono ottenibili con un processo vantaggioso, realizzabile su grande scala, sicuro e poco costoso, in cui non vengono impiegati additivi di macinazione, quindi evitando potenziali inquinamenti degli acidi immido-alcanpercarbossilici.

In detto processo vengono dapprima ottenute particelle dell'acido immido-alcanpercarbossilico in forma alfa stabile

(AH 2628/031)

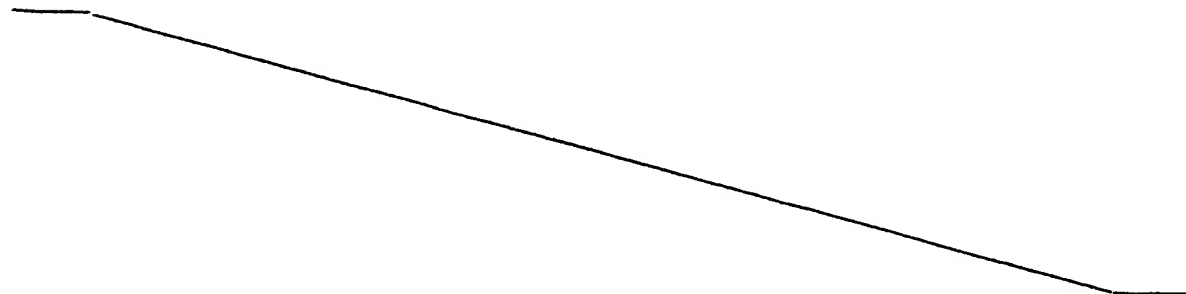


allo stato solido ma instabile in dispersione acquosa, che vengono poi trasformate, come descritto, nella forma beta stabile.

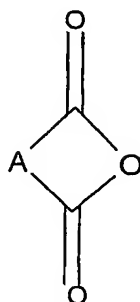
Per ottenere gli acidi immido-alcanperossicarbossilici di formula (I) nella forma cristallina beta, aventi le dimensioni sopra indicate, le particelle del peracido nella forma alfa vengono sospese in una fase acquosa agitata e mantenuta a temperature da 0°C a 70°C, preferibilmente da 20°C a 65°C, più preferibilmente da 40°C a 60°C, per un tempo variabile da 1 minuto a 90 minuti, preferibilmente da 10 minuti a 60 minuti, più preferibilmente da 20 minuti a 45 minuti.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione degli acidi immido-alcanperossicarbossilici di formula (I) aventi particelle nella forma cristallina alfa, detto processo comprendente le seguenti fasi:

- I) perossidazione in presenza di acqua ossigenata e di un acido forte in genere a temperature comprese fra 5°C e 50°C, di un precursore acido immido-alcancarbossilico ottenibile per reazione di:

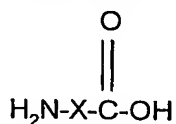


a) un anidride di formula:



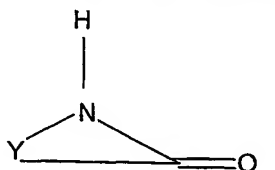
o i corrispondenti acidi, essendo A come sopra definito, con

b1) un aminoacido di formula:



essendo X come sopra definito, oppure

b2) un lattame di formula generale:



avendo Y i significati di X, preferibilmente un alchilene C₃-C₁₉;

c) acqua;

a temperature comprese fra 100°C e 250°C, sotto pressione di un gas inerte da 1 a 30 bar (0,1-3 MPa), per tempi di reazione da 1 a 20 ore;

II) ottenimento di una fase fusa di composizione eutettica degli acidi immido-alcanperossicarbossilici di formula (I) per riscaldamento di una sospensione in acqua di

detti peracidi fino alla completa fusione del solido, detto eutettico avente una composizione su base molare di non oltre due moli di acqua/mole di peracido;

III) separazione della fase organica fusa di composizione eutettica dalla fase acquosa in equilibrio, e recupero della fase organica fusa contenente l'acido immido-alcanpercarbossilico;

IV) raffreddamento rapido (quench) della fase organica fusa ed ottenimento della fase qui chiamata alfa, stabile allo stato solido (ma instabile a contatto con acqua), come sopra definita.

Detto raffreddamento rapido (quench) della fase IV) del processo può essere effettuato in vari modi. Ad esempio per gocciolamento della fase organica fusa di composizione eutettica in azoto liquido. Un altro metodo di quench è ad esempio il gocciolamento in acqua fredda, sotto agitazione, avente una temperatura ad esempio inferiore a 15°C. Per ottenere solo la forma alfa l'esperto del ramo è in grado facilmente di determinare la temperatura più adatta, tenendo conto che al crescere della temperatura insieme alla forma alfa si può contemporaneamente ottenere la forma beta. Un altro metodo di quench è la percolazione della fase fusa su una superficie ad esempio metallica, oppure su due superfici, ad esempio metalliche, accoppiate e raffreddate a temperature inferiori a 30°C.

Nel passaggio I) il rapporto in moli in genere fra a/(b1 o b2)/c è compreso fra 1/0,8:1,2/0,5:3. Preferibilmente il rapporto in moli a/(b1 o b2)/c è compreso fra 1/1,01:1,1/0,5:2,5, più preferibilmente fra 1/1,05:1,1/1-2.

Nel passaggio I) è preferito far reagire l'anidride a), o l'acido corrispondente, con il lattame b2).

Fra i composti della classe a1) si possono citare le seguenti anidridi o gli acidi corrispondenti: anidride succinica, glutarica, maleica, trimellitica, ftalica, piromellitica e alchil- o alchenil-succinica. Preferibilmente si impiega l'anidride ftalica o l'acido ftalico.

Fra i composti della classe b1) si possono citare i seguenti: acido omega-amminobutirrico, omega-amminovalerianico, omega-amminocaproico e omega-amminolaurico.

Fra i composti della classe b2) si possono citare come preferiti: gamma-pirrolidone, delta-piperidone, epsilon-caprolattame e omega-lauiolattame, particolarmente preferito è l'epsilon-caprolattame (CPL).

Preferibilmente nella fase I) la temperatura è compresa fra 130°C e 180°C e la pressione fra 4 e 8 bar.

Al termine della fase I) preferibilmente si aggiunge un solvente, preferibilmente CH₂Cl₂ e CHCl₃, più preferibilmente CH₂Cl₂, per facilitare la perossidazione successiva del prodotto.

Questi ultimi solventi infatti, come descritti nel documento-



manda di brevetto EP 780.373 a nome della Richiedente, sono i più adatti per effettuare la successiva operazione di perossidazione.

Fra gli acidi immido-alcan percarbossilici si possono citare l'acido ftalimmido-peracetico, l'acido ϵ -ftalimmido perossiesanoico, l'acido 3-ftalimmido-perpropionico, l'acido 4-ftalimmido-perbutirrico, l'acido 2-ftalimmido-diperglutarico, l'acido 2-ftalimmido-dipersuccinico, l'acido 3-ftalimmido-perbutirrico, l'acido 2-ftalimmido-perpropionico, l'acido 3-ftalimmido-diperadipico, l'acido naftalimmido-peracetico, l'acido 2-ftalimmido-monopersuccinico.

Nella fase II) per ridurre la quantità di acqua possono essere aggiunte nella fase acquosa sostanze sequestranti. Si possono citare ad esempio acidi idrossicarbossilici, come l'acido citrico; acidi ammino-policarbossilici, come l'acido etilendiamminotetrametilfosfonico (EDTMP); acidi piridincarbossilici, come l'acido dipicolinico; acidi polifosfonici, ad esempio 1-idrossi-etiliden-1,1-difosfonico (HEDP).

Gli acidi immido-alcanperossicarbossilici cristallini di forma alfa ottenuti con il processo sopra indicato, sono stabili allo stato di solido, come detto e si distinguono nettamente dagli stessi acidi cristallini in forma beta per la proprietà di trasformarsi spontaneamente, nei corrispondenti microcristalli di forma beta per semplice contatto con una fase acquosa.

Come detto, i cristalli di acidi immido-alcanperossicarbossilici di forma beta così ottenuti si distinguono da quelli ottenuti con i metodi noti nell'arte (macinazione) per le migliorate proprietà di bleaching e la minor quantità di additivi chimici necessaria per la preparazione dei formulati corrispondenti. I cristalli di acidi immido-alcanperossicarbossilici di forma beta dell'invenzione hanno dimensioni mediamente nettamente inferiori a quelle ottenibili con i metodi di macinazione noti nell'arte.

Detti microcristalli in forma beta ottenuti col processo dell'invenzione da acidi immido-alcanperossicarbossilici cristallini in forma alfa, oltre che per l'attività specifica di bleach, sono più efficaci dei cristalli ottenuti secondo i metodi dell'arte nota anche in termini di attività antibatterica e disinfettante, specialmente nelle applicazioni a temperatura ambiente (15°C-25°C) o alle basse temperature.

Come detto, i microcristalli degli acidi immido-alcanperossi carbossilici in forma beta dell'invenzione sono di particolare interesse perché richiedono minori quantità di additivi chimici per l'ottenimento di formulati di interesse commerciale stabili nel tempo. Inoltre non richiedono ausiliari chimici di processo come descritto nell'arte nota per la macinazione fine degli acidi immido-alcanperossicarbossilici cristallini. Inoltre possono essere ottenuti anche su scala industriale con procedimenti semplificati e con costi di inve-

stimento ed esercizio ridotti.

Gli acidi immido-alcanperossicarbossilici nella forma cristallina alfa dell'invenzione sono stabili nel tempo, anche in caso di stoccaggio prolungato, e sottoposti al procedimento sopra descritto si trasformano spontaneamente in microcristalli di forma beta, delle dimensioni medie sopra riportate e delle caratteristiche desiderate per la preparazione dei formulati, come sopra descritto.

I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo l'invenzione.

ESEMPIO 1A

Preparazione del PAP di forma cristallina alfa per cristallizzazione in massa

In un bicchiere incamiciato da 200 ml, provvisto di una valvola di scarico sul fondo, si introducono 100 ml di acqua demineralizzata "Micropure Grade" e 0,5 g di acido idrossietiliden-difosfonico (HEDP) (Fornitore Bozzetto: HEDP 10H60), e si riscalda la soluzione fino a circa 78°C. Si aggiungono poi 100 g di PAP cristallino di grado tecnico (Ausimont, tipo Eureka® W). Si mette sotto agitazione alla velocità di circa 250 rpm e si attende la fusione del PAP, che avviene quando la temperatura del sistema risale ad un valore di circa 78°C. A tale temperatura le due fasi liquide che si sono formate, rispettivamente la fase organica costituita dall'eutettico del PAP con acqua e la fase acquosa, risultano trasparenti. L'agi-

(AH 2628/031)

tazione viene ridotta a 20 rpm e si ottiene la separazione netta delle due fasi con la fase organica, più pesante, che si raccoglie sul fondo.

Si prelevano in un vaso di Dewar circa 250 ml di azoto liquido, e vi si immerge una ancorotta magnetica per porre il liquido in agitazione con un agitatore magnetico, posizionando questo contenitore subito sotto la valvola di scarico del bicchiere incamiciato contenente sul fondo la fase organica fusa.

Si apre lentamente la valvola di fondo di questo e si lascia gocciolare il liquido fuso nella fase di azoto liquido.

L'operazione viene sospesa non appena il livello superiore della fase organica fusa nel bicchiere incamiciato si avvicina alla valvola di fondo. Si separa il PAP solidificato dall'azoto ancora liquido, prelevando il solido con una spatola arrotondata, e trasferendolo in una vaschetta di plastica resistente alle basse temperature.

Dopo aver ricondizionato il prodotto alla temperatura ambiente, i granuli di PAP vengono asciugati per essiccamento sotto vuoto, a circa 10 mmHg residui, ad una temperatura non superiore a 20°C. Il campione, del peso di circa 70 g di PAP cristallino viene caratterizzato con le tecniche della diffrazione dei Raggi X e della Spettroscopia Infrarossa di Superficie (IR/S). Gli spettri ottenuti identificano la forma. Raggi X: picchi tipici a 17,5 e 19,0 e quadrupletto tipico a 24,2 - 25,0 [$^{\circ}2\theta$].

(AH 2628/031)



IR/S: picco tipico con massimo di assorbimento nel campo 1707-1712 cm^{-1} (cristalli anidri: assorbimento a 3450-3500 minore di 5%).

ESEMPIO 1B Confronto

Preparazione del PAP di forma cristallina beta (forma cristallina dell'arte nota) per cristallizzazione in massa

Operando inizialmente secondo la procedura dell'esempio 1A, si alimenta la fase organica fusa costituita dall'eutettico del PAP con acqua, ad un becker contenente acqua alla temperatura di circa 40°C, e tenuta in agitazione con un agitatore magnetico ed una ancoretta magnetica. Dopo la solidificazione del fuso e la separazione del solido dal liquido, il prodotto granulare viene essiccato con la stessa modalità descritta per allontanare l'acqua residua nell'esempio 1A. Anche questo campione viene caratterizzato con le tecniche della Diffrazione dei Raggi X e della Spettroscopia Infrarossa di Superficie. Gli spettri ottenuti identificano la forma beta.

Raggi X: picchi tipici a 18,0 e 18,7 e nessun quadrupletto tipico a 24,2 - 25,0 [$^{\circ}2\theta$].

IR/S: picco tipico con massimo di assorbimento nel campo 1699-1704 cm^{-1} (cristalli anidri: assorbimento a 3450-3500 minore di 5%).

ESEMPIO 1C Confronto

E' stato ripetuto l'esempio 1B ma utilizzando acqua raffreddata a 15°C. I risultati sono uguali a quelli ottenuti

(AH 2628/031)

nell'esempio 1B.

ESEMPIO 2A

Preparazione del PAP di forma microcristallina beta partendo da PAP di forma cristallina alfa

In un bicchiere immerso in un bagno termostatico si prepara una dispersione acquosa di PAP cristallino alfa in acqua demineralizzata al 5% in peso di PAP, addizionando a 473,5 ml di acqua demineralizzata alla temperatura di 50°C, tenuta sotto agitazione con un'ancoretta ed un agitatore magnetico, 500 ppm di antischiama DB 100 e 1000 ppm di tensioattivo Hostapur® SAS e 26,50 g di PAP cristallino in forma alfa, di grado tecnico (titolo: 94,3%) avente dimensioni mediamente superiori a 100 micron. Dopo 10 minuti di agitazione a 50°C, il bicchiere viene rimosso dal bagno termostatico e la sospensione acquosa viene trasferita in un cilindro graduato. Si lascia a riposo a temperatura ambiente nel cilindro graduato. Nella sospensione non si osserva addensamento di fase solida sul fondo del cilindro, sia dopo due ore che dopo 48 ore, e si osserva una separazione di fase liquida limpida surnatante di non oltre il 20% in volume anche dopo 10 giorni.

Un campione di questa dispersione acquosa, osservato al microscopio ottico (50 e 500 ingrandimenti) mostra che i cristalli di PAP dispersi nell'acqua hanno dimensioni mediamente inferiori a 10 micron, in particolare inferiori a 2 micron. Questi microcristalli, recuperati e studiati con le tecniche

(AH 2628/031)

analitiche dell'esempio n. 1, presentano le stesse caratteristiche dei cristalli di forma beta e non più quelle dei cristalli di forma alfa di partenza.

ESEMPIO 2B Confronto

Ripetizione dell'esempio 2A ma partendo da PAP cristallino in forma beta

Si prepara una dispersione acquosa di PAP cristallino in acqua demineralizzata al 5% in peso di PAP, come descritto nell'esempio 2A, addizionando a 471,9 ml di acqua demineralizzata 500 ppm di antischiuma DB 100 e 1000 ppm di tensioattivo Hostapur® SAS e 28,1 g di PAP cristallino in forma beta di grado tecnico (titolo: 89 %), avente dimensioni mediamente maggiori di 100 micron, in particolare 80% delle particelle essendo compreso tra 100 e 200 micron. Dopo 10 minuti di agitazione a 50°C, il bicchiere viene rimosso e la sospensione viene trasferita in un cilindro graduato, come nell'esempio 2A. Già dopo 10 minuti a riposo a temperatura ambiente nel cilindro graduato, si osserva la netta separazione di una fase acquosa surnatante per il 60% del volume totale e la sedimentazione di un precipitato sul fondo. La separazione di fase acquosa surnatante aumenta dopo 2 ore a oltre il 70% del volume totale.

Un campione del solido, esaminato al microscopio ottico e con le tecniche citate nell'esempio 1A, indica che i cristalli sono di dimensioni e caratteristiche invariate rispetto

a quelle dei cristalli di PAP in forma beta di partenza.

ESEMPIO 3

Velocità di dissoluzione dei cristalli di PAP di forma beta, e dei microcristalli di PAP di forma beta ottenuti da cristalli di PAP di forma alfa secondo l'esempio 2A

Viene effettuato un test per la misura del tempo di dissoluzione, disperdendo 100 mg di PAP cristallino anidro (base 100%), rispettivamente di cristalli e di microcristalli (dimensioni inferiori a 10 micron) di PAP in forma beta, ottenuti come dagli esempi 2B e 2A rispettivamente, in un litro di soluzione preparata con acqua di durezza 10°F e 1,70 g di base detersiva standard, esente da additivi di bleach (detergente IEC tipo B, con fosfati - Pubblicazione IEC 60456), tenuta sotto agitazione e termostata alla temperatura di 40°C.

Si prelevano campioni successivi di fase liquida, accuratamente filtrata su filtro di 0,45 micron, e si misura la concentrazione di PAP in soluzione via HPLC.

I tempi necessari per la dissoluzione del 90% del PAP cristallino inizialmente disperso nella soluzione acquosa sono di 30 e 15 minuti rispettivamente per i cristalli e per i microcristalli di PAP in forma beta utilizzati.

Questi tempi vengono determinati costruendo delle curve riportando in ordinata la concentrazione del PAP disciolto nella fase acquosa (determinato per HPLC) ed in ascisse il tempo di prelievo del campione, quando la concentrazione è del 100% la con-

(AH 2628/031)



centrazione di PAP ottenuta asintoticamente a tempo infinito.

Il test precedente viene ripetuto disperdendo 70 mg di PAP cristallino anidro (base 100%), rispettivamente di cristalli e di microcristalli (dimensioni inferiori a 10 micron) di PAP in forma beta, ottenuti come dagli esempi 2B e 2A rispettivamente, in un litro di soluzione acquosa, preparata come sopra descritto, agitata e termostata alla temperatura di 25°C.

Si prelevano campioni successivi di fase liquida, accuratamente filtrata su filtro di 0,45 micron, e si misura la concentrazione di PAP in soluzione per HPLC.

I tempi necessari per la dissoluzione del 90% del PAP cristallino inizialmente disperso nella soluzione acquosa sono di 60 e 14 minuti rispettivamente per i cristalli e per i microcristalli di PAP in forma beta utilizzati.

ESEMPIO 4A Confronto

Preparazione di un formulato tipico di PAP a base acquosa e valutazione della relativa attività di sbianca

Un formulato tipico a base acquosa al 10% in peso di PAP attivo viene preparato con PAP cristallino in forma beta, macinandolo mediante un mulino colloidale e successivamente mediante un mulino ad alta velocità di flusso con impatto e cavitazione e aggiungendo poi, sotto agitazione per 30 minuti alla temperatura di 45°C, le seguenti sostanze nelle quantità indicate, espresse come percentuali in peso sul formulato fi-

nito:

- tensioattivo non-ionico 2,5%,
- gomma xantano 0,50%,
- HEDP 0,1%.

La dispersione ottenuta risulta stabile chimicamente e fisicamente anche dopo esposizione alla temperatura di 35°C in stufa per 7 giorni. La viscosità iniziale di 670 mPa.s diventa di 730 mPa.s dopo 7 giorni a 35°C.

L'attività di sbianca di questo formulato viene valutata secondo un test di laboratorio, per trattamenti in combinazione con detersivo HD (Heavy Duty) a 40°C per 30 minuti, ovvero in combinazione con detersivo LD (Light Duty) a 30°C per 30 minuti, di un set di tessuti di cotone di prova sporcati con i seguenti tipi di sporco artificiale EMPA: art. 114 (vino rosso), art. 167 (tè) e art. 164 (erba), ottenendo un grado di bianco di 70, 67,5 e 63 (detersivo HD), ovvero di 72, 73 e 64,5 (detersivo LD) rispettivamente.

ESEMPIO 4B

Ripetizione dell'esempio 4A utilizzando PAP cristallino in forma alfa

Lo stesso formulato standard a base acquosa al 10% in peso di PAP attivo viene preparato con PAP cristallino in forma alfa. Si macinano i cristalli per 5 minuti con mulino Brown® Minipimer e, mantenendo sotto agitazione per 30 minuti alla temperatura di 45°C, si aggiungono le seguenti sostanze

(AH 2628/031)

nelle quantità indicate, espresse come percentuali in peso sul formulato finito:

- tensioattivo non ionico 2,5%,
- gomma xantano 0,10%,
- HEDP 0,10%.

La dispersione ottenuta risulta stabile chimicamente e fisicamente, anche dopo esposizione alla temperatura di 35°C in stufa per 7 giorni. La viscosità iniziale di 570 mPa.s diventa di 580 mPa.s dopo 7 giorni a 35°C.

L'attività di sbianca di questo formulato viene valutata utilizzando lo stesso test di laboratorio sopra indicato, per trattamenti in combinazione con detersivo HD a 40°C per 30 minuti, ovvero in combinazione con detersivo LD a 30°C per 30 minuti, di un set di tessuti di cotone di prova sporcati con i seguenti tipi di sporco artificiale EMPA: art. 114 (vino rosso), art. 167 (tè) e art. 164 (erba), ottenendo un grado di bianco di 71, 69,5 e 63 (detersivo HD), ovvero di 73, 73,5 e 65,5 (detersivo LD) rispettivamente.

ESEMPIO 5

Velocità di dissoluzione del PAP cristallino in forma beta presente in formulati liquidi a base acquosa

Si preparano tre formulati a base acquosa di interesse del mercato chiamati rispettivamente A, B, C, contenenti in sospensione cristalli di PAP in forma beta e se ne misurano i tempi di dissoluzione del PAP con le metodiche descritte nel-

(AH 2628/031)

l'esempio 3, disperdendo un campione del singolo formulato da testare in 1 litro di soluzione, preparata con acqua di durezza 10°F, e 1,70 g di base detergente standard dell'esempio 3, alla temperatura di 25°C.

I tre formulati A, B e C sottoposti al test sono ottenuti rispettivamente come segue:

- Formulato A:

- 60 g di PAP di forma alfa di grado tecnico,
- 1,50 g di gomma xantano,
- 10 g di tensioattivo non ionico,
- 0,6 g di antischiuma DB100

sono dispersi in 928 g di acqua a 50°C e trattati per 5 minuti con apparecchiatura Silverson, poi con agitatore meccanico a palette per 30 minuti a 50°C e successivamente per 30 minuti a temperatura ambiente.

Il formulato A ottenuto ha un titolo in PAP attivo di 5,02% ed una viscosità a 25°C di 120 mPa.s. I cristalli di PAP dispersi nella fase acquosa hanno dimensioni inferiori a 10 micron.

- Formulato B:

- 60 g di PAP di forma alfa di grado tecnico,
- 1,0 g di gomma xantano,
- 3,4 g di tensioattivo anionico Hostapur®SAS,
- 0,6 g di antischiuma DB100

sono dispersi in 935 g di acqua a 50°C e trattati per 5



minuti con apparecchiatura Silverson, poi con agitatore meccanico a palette per 30 minuti a 50°C e successivamente per 30 minuti a temperatura ambiente.

Il formulato B ottenuto ha un titolo in PAP attivo di 5,0% ed una viscosità a 25°C di 300 mPa.s. I cristalli di PAP dispersi nella fase acquosa hanno dimensioni inferiori a 2 micron.

Il formulato C é lo stesso formulato di confronto descritto nell'esempio 4A.

Con il test per la determinazione dei tempi di dissoluzione a 25°C del PAP cristallino contenuto nei tre formulati A, B e C, si ottengono i valori riportati in Tabella 2, in cui $T_{98,0}$, $T_{99,0}$ e $T_{99,8}$ indicano i tempi necessari per la dissoluzione rispettivamente del 98,0%, 99,0% e 99,8% del PAP inizialmente introdotto nella soluzione del test.

Questi tempi e relative percentuali vengono determinate come descritto nell'esempio 3.

Dalla Tabella risulta che il tempo richiesto per la dissoluzione del PAP dei formulati A e B é decisamente inferiore al tempo richiesto dal formulato C dell'arte nota.

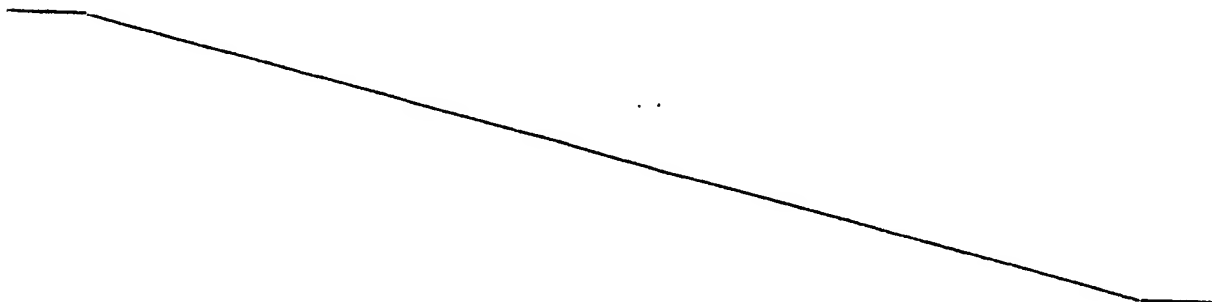


Tabella 1

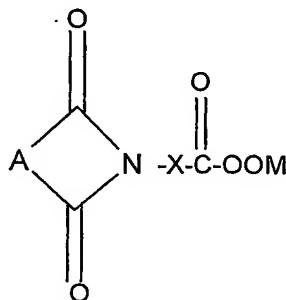
<p>Esempi 4A cfr. e 5A: confronto tra i risultati ottenuti (grado di bianco) nei test di lavaggio impiegando miscele contenenti detersivo HD, o rispettivamente LD, e formulati composti da (% in peso): 2,5% di tensioattivo non ionico, 0,10% HEDP, e rispettivamente la % di gomma xantano e 10% di PAP del tipo come indicati in Tabella</p>		
	Es. 4A cfr	Es. 5A
PAP e gomma xantano nel formulato		
- PAP	beta.	alfa
- gomma xantano (% in peso)	0,5	0,1
Prove lavaggio		
Formulato + tensioattivo HD		
grado di bianco:		
- art. 114 (vino rosso)	70	71
- art. 167 (té)	67,5	69,5
- art. 164 (erba)	63	63
Prove lavaggio		
Formulato + tensioattivo LD		
grado di bianco:		
- art. 114 (vino rosso)	72	73
- art. 167 (té)	73	73,5
- art. 164 (erba)	64,5	65,5

Tabella 2

<p>Esempio 5, velocità di dissoluzione del PAP cristallino presente nei formulati liquidi a base acquosa A, B e C.</p> <p>T_{98,0}, T_{99,0} e T_{99,8} indicano i tempi necessari per la dissoluzione rispettivamente del 98,0%, 99,0% e 99,8% del PAP inizialmente introdotto nella soluzione del test.</p>			
Formulati	T _{98,0} min	T _{99,0} Min	T _{99,8} min
A	< 5	7	20
B	<< 5	< 5	10
C	5	15	65

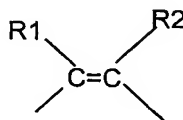
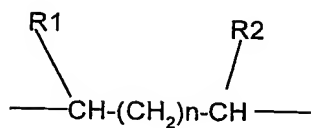
RIVENDICAZIONI

1. Acidi immido-alcanpercarbossilici aventi formula (I):

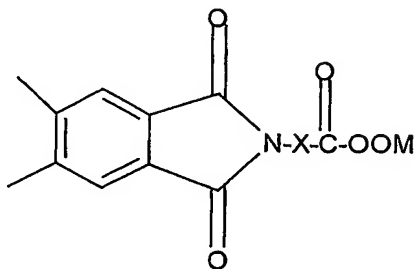
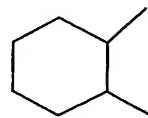
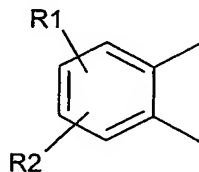


(I)

in cui A indica un gruppo scelto tra i seguenti:



oppure



in cui:

n è un intero 0, 1 oppure 2,



R1 ha uno dei seguenti significati: idrogeno, cloro, bromo, alchile C₁-C₂₀, alchenile C₂-C₂₀, arile o alchilarile,

R2 è idrogeno, cloro, bromo oppure un gruppo scelto tra i seguenti: -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M oppure -OSO₃M,

M ha il significato di idrogeno, un metallo alcalino ammonio, o un equivalente di un metallo alcalino terroso,

X indica un alchilene C₁-C₁₉ oppure un arilene;

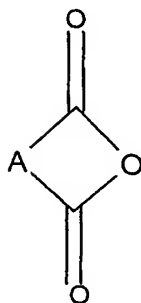
detti acidi immido-alcanpercarbossilici essendo in una forma cristallina, qui chiamata alfa, stabile allo stoccaggio allo stato solido, ma che dispersa in acqua si trasforma in cristalli della forma cristallina nota nell'arte (qui chiamata beta), stabili in ambiente acquoso, detti cristalli di forma cristallina beta aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron, in particolare minori o uguali a 2 micron; detta forma cristallina alfa essendo caratterizzata rispetto alla forma cristallina beta nota nell'arte per il fatto che i relativi spettri ottenuti mediante le tecniche della diffrazione dei Raggi X e della Spettroscopia Infrarossa di Superficie (IR/S) mostrano, rispetto a quelli della forma beta dello stesso peracido, una diversa immagine spettrale ai raggi X e uno shift

dell'assorbimento tipico nella zona $1697-1707\text{ cm}^{-1}$ all'IR/S verso frequenze più alte, dell'ordine di 10 cm^{-1} .

2. Acidi secondo la rivendicazione 1, in cui l'acido é ϵ -ftalimmido-perossiesanoico in forma cristallina alfa, caratterizzata dai seguenti parametri chimico fisici:
 - ai raggi X: picchi a 17,5 e 19,0 e quadrupletto a $24,2 - 25,0\text{ }[^\circ 2\theta]$,
 - allo spettro IR/S: picco con massimo di assorbimento nel campo $1707-1712\text{ cm}^{-1}$ per cristalli anidri, che hanno un assorbimento di acqua a $3450-3500\text{ cm}^{-1}$ minore di 5%.
3. Acidi immido-alcanpercarbossilici di forma cristallina beta ottenibili disperdendo in acqua particelle cristalline di forma alfa secondo le rivendicazioni 1-2, dette particelle di forma cristallina beta aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron, in particolare minori o uguali a 2 micron.
4. Formulazioni solide comprendenti acidi immido-alcan percarbossilici in forma cristallina alfa delle rivendicazioni 1-2, preferibilmente in forma di granulati per il loro utilizzo nel campo della detergenza e della disinfezione.
5. Formulazioni comprendenti gli acidi immido-alcanpercarbossilici della rivendicazione 3.

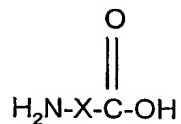
6. Formulazioni secondo la rivendicazione 5 in fase acquosa.
7. Formulazioni secondo le rivendicazioni 5-6 in cui il contenuto di acidi percarbossilici varia da 0,5% a 25% in peso sul totale della formulazione.
8. Formulazioni secondo le rivendicazioni 5-7 comprendenti agenti sospendenti.
9. Formulazioni secondo la rivendicazione 8 in cui la quantità di agente sospendente, espressa come concentrazione in peso, è da 0,05% a 0,6%.
10. Formulazioni secondo la rivendicazione 9 in cui la quantità di agente sospendente è da 0,05% a 0,1%.
11. Formulazioni secondo le rivendicazioni 5-10 comprendenti tensioattivi, preferibilmente tensioattivi nonionici o anionici.
12. Formulazioni secondo la rivendicazione 11 comprendenti acqua ossigenata a concentrazioni in peso da 0 a 10% sul totale della formulazione.
13. Processo per la preparazione degli acidi immido-alcanperossicarbossilici della rivendicazione 1 comprendente le seguenti fasi:
 - I) perossidazione in presenza di acqua ossigenata e di un acido forte in genere a temperatura compresa fra 5 e 50°C di un precursore acido immido-alcan carbossilico ottenibile per reazione di:

a) un anidride di formula:



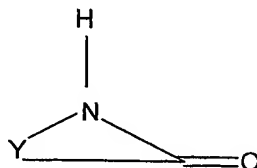
o i corrispondenti acidi, essendo A come sopra definito, con

b1) un aminoacido di formula:



essendo X come sopra definito, oppure

b2) un lattame di formula generale:



avendo Y i significati di X, preferibilmente
alchilene C₃-C₁₉;

c) acqua;

a temperature comprese fra 100°C e 250°C, sotto
pressione di un gas inerte da 1 a 30 bar, per tempi
di reazione da 2 a 20 ore;

II) ottenimento di una fase fusa di composizione eutet-
tica degli acidi immido-alcanperossicarbossilici di
formula (I) per riscaldamento di una sospensione in
acqua di detti fino alla completa dissoluzione del soli-



do, detto eutettico avente una composizione su base molare di non oltre due moli di acqua/mole di peracido;

- III) separazione della fase organica fusa di composizione eutettica dalla fase acquosa in equilibrio e recupero della fase organica fusa contenente l'acido immido-alcanpercarbossilico;
- IV) raffreddamento rapido (quench) della fase fusa ed ottenimento della fase qui chiamata alfa, stabile allo stato solido.
14. Processo secondo la rivendicazione 13 in cui nella fase IV) il raffreddamento rapido (quench) é effettuato per gocciolamento della fase organica fusa di composizione eutettica in azoto liquido.
15. Processo secondo la rivendicazione 13 in cui nella fase IV) il raffreddamento rapido (quench) é effettuato per gocciolamento in acqua fredda, sotto agitazione, avente una temperatura inferiore a 15°C.
16. Processo secondo la rivendicazione 13 in cui nella fase IV) il raffreddamento rapido (quench) é effettuato per percolazione della fase fusa su una superficie metallica, oppure su due superfici metalliche, accoppiate e raffreddate a temperature inferiori a 30°C.
17. Processo secondo le rivendicazioni 13-16 in cui nel passaggio I) il rapporto in moli fra $a/(b_1 \text{ o } b_2)/c$ è com-

preso fra $1/0,8:1,2/0,5:3$, preferibilmente detto rapporto in moli $a/(b1 \text{ o } b2)/c$ essendo compreso fra $1/1,01:1,1/0,5:2,5$, più preferibilmente fra $1/1,05:1,1/1-2$.

18. Processo secondo le rivendicazioni 13-17 in cui nel passaggio I) si fa reagire l'anidride a), o l'acido corrispondente, con il lattame b2).
19. Processo secondo le rivendicazioni 13-18 in cui i composti della classe a1) sono scelti tra i seguenti anidridi o acidi corrispondenti: anidride succinica, glutarica, maleica, trimellitica, ftalica, piromellitica e alchil- o alchenil-succinica, preferibilmente anidride ftalica o acido ftalico.
20. Processo secondo le rivendicazioni 13-19 in cui i composti della classe b1) sono scelti tra i seguenti: acido omega-amminobutirrico, omega-amminovalerianico, omega-amminocaproico e omega-amminolaurico.
21. Processo secondo le rivendicazioni 13-20 in cui i composti della classe b2) sono scelti tra i seguenti: gamma-pirrolidone, delta-piperidone, epsilon-caprolattame e omega-lauirolattame, particolarmente preferito è l'epsilon-caprolattame (CPL).
22. Processo secondo le rivendicazioni 13-21 in cui nella fase I) la temperatura è compresa fra 130°C e 180°C e la pressione fra 4 e 8 bar.

23. Processo secondo le rivendicazioni 13-22 in cui gli acidi immido-alcanpercarbossilici sono scelti tra l'acido ftalimmido-peracetico, l'acido ϵ -ftalimmido perossiesanoico, l'acido 3-ftalimmido-perpropionico, l'acido 4-ftalimmido-perbutirrico, l'acido 2-ftalimmido-diperglutarico, l'acido 2-ftalimmido-dipersuccinico, l'acido 3-ftalimmido-perbutirrico, l'acido 2-ftalimmido-perpropionico, l'acido 3-ftalimmido-diperadipico, l'acido naftalimmido-peracetico, l'acido 2-ftalimmido-monopersuccinico.
24. Processo secondo le rivendicazioni 13-23 in cui nella fase II) sono aggiunte nella fase acquosa sostanze sequestranti.
25. Processo per ottenere gli acidi immido-alcanpercarbossilici secondo la rivendicazione 3, in cui le particelle del peracido nella forma alfa ottenute secondo il processo delle rivendicazioni 13-24 vengono sospese in una fase acquosa agitata e mantenuta a temperatura da 0°C a 75°C, preferibilmente da 20°C a 70°C, più preferibilmente da 40°C a 60°C per un tempo variabile da 1 minuto a 90 minuti, preferibilmente da 10 minuti a 60 minuti, più preferibilmente da 20 minuti a 45 minuti.
26. Uso degli acidi immidoalcanpercarbossilici delle rivendicazioni 1-2, per ottenere i corrispondenti acidi in forma beta della rivendicazione 3.

27. Uso degli acidi immidoalcanpercarbossilici delle rivendicazioni 1-2 e della rivendicazione 4 nelle applicazioni del bleach o nelle applicazioni della disinfezione.
28. Uso degli acidi immidoalcanpercarbossilici della rivendicazione 3 e delle rivendicazioni 4-12 nelle applicazioni del bleach o nelle applicazioni della disinfezione.

Milano, 12 LUG. 2002

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)




**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.